LIBRARY
JUL 3 1920

No. 13—15.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE. BAND 100.

ERSTES BIS DRITTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Inhalt

Seite

Artur Bygdén: Über die p-Sulfosäure des Dimetho(2,2)-propylbenzols und einige ihrer Derivate 1

Carl G. Schwalbe und Ernst Becker: Zur Reinigung von Zellstoffen: Die Einwirkung der alkalischen Erden auf deren Inkrusten und auf Hydro- und Oxycellulosen 19

O. Zeise: Bemerkung zur Personalnotiz in dem Aufsatze „Zur Geschichte des Zeiseschen Merkaptans und seines Namens“ von Paul Diergart 45

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

herausgegeben

von

OTTO LINNÉ ERDMANN

BAND 106.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 208.

LEIPZIG, 1920.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG

VON

A. DARAPSKY.

BAND 100.

LEIPZIG, 1920.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt

des hundertsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes bis drittes Heft.

(März 1920.)

Seite

Artur Bygdén: Über die p-Sulfosäure des Dimetho-(2,2)-propylbenzols und einige ihrer Derivate 1

Carl G. Schwalbe und Ernst Becker: Zur Reinigung von Zellstoffen: Die Einwirkung der alkalischen Erden auf deren Inkrusten und auf Hydro- und Oxycellulosen . . 19

O. Zeise: Bemerkung zur Personalnotiz in dem Aufsatze „Zur Geschichte des Zeiseschen Merkaptans und seines Namens" von Paul Diergart 48

Viertes bis siebentes Heft.

(Juni 1920.)

Mitteilungen aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München.

A. Schleicher: Über Beziehungen zwischen krystallographischen Erscheinungen und Konstitutionsfragen einiger organischer Verbindungen 49

A. Schleicher: Die beschränkte „freie Drehbarkeit" vom symmetrie-theoretischen Standpunkt 57

Seite

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Technischen Hochschulen zu Karlsruhe und Dresden.

Wilhelm Steinkopf: Über die Kontaktzersetzung des Cholesterins. Ein Beitrag zur Theorie der Erdölbildung. Experimentell mitbearbeitet von Hans Winternitz, Wilhelm Roederer und Aaron Wolynski 65

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

1. Otto Fischer und Günther Scheibe: Beitrag zur Kenntnis der Chinocyanine. II 86
2. Otto Fischer, G. Scheibe, P. Merkel und R. Müller: Zur Kenntnis des 2,4-Dimethylchinolins, des 2-Methyl-4-phenylchinolins und des 2,4,6-Trimethylchinolins 91
3. Otto Fischer, A. Balling und R. Aldinger: Über die Einwirkung von Furfurol auf primäre Anilinbasen und aromatische Aminosäuren 105

Achtes bis zwölftes Heft.

(Juli 1920.)

E. H. Riesenfeld: Die Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure aus Erdalkalisulfaten 115

1. Die Reduktion von Kieserit durch Kohle. In Gemeinschaft mit Dr. A. Faber 116
2. Die Reduktion von Gips und Anhydrit durch Kohle. In Gemeinschaft mit Herrn Dr. H. Feld 135
3. Das Calciumsulfid–Carbonatgleichgewicht. In Gemeinschaft mit Frl. Dr. Italiener und Frl. Hesse . . 142
4. Die Reduktion von Gips und Anhydrit durch Gase. In Gemeinschaft mit Frl. Margarete Hesse . . 146
5. Die Zersetzung von Calciumsulfid durch Wasserdampf und die direkte Umwandlung von Gips und Anhydrit in Oxyd. In Gemeinschaft mit Frl. Margarete Hesse 154

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

1. Otto Fischer und Ludwig Grahl: Über „Furolgrün“ 159
2. Otto Fischer, Curt Dietrich und Friedrich Weiss: Über die Bildung von Naphtimidazolen aus 1-Nitroso-2-alkylnaphtylaminen 167

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds 176

Autorenregister 183
Sachregister 185
Formelregister 190

Über die p-Sulfosäure des Dimetho-(2,2)-propylbenzols und einige ihrer Derivate;[1])

von

Artur Bygdén.

(Eingegangen am 4. September 1919.)

Unsere Kenntnis von den Sulfosäuren der Amylbenzole ist sehr mangelhaft. Die Forscher, welche die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Zusammensetzung $C_6H_5.C_5H_{11}$ untersucht haben, berühren den Gegenstand nur vorübergehend, und begnügen sich damit, die gebildeten Sulfosäuren durch ein paar Salze oder andere Derivate zu kennzeichnen. Die älteste Angabe rührt von Tollens und Fittig[2]) her. Durch Behandlung des Isoamylbenzols, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure erhielten sie eine Monosulfosäure, die beim Eindampfen der wäßrigen Lösung als eine strahlige, sehr hygroskopische Krystallmasse erstarrte. Nur die Kalium- und Bariumsalze wurden analysiert. Die Sulfonierung des Ätho-(1)-propylbenzols, $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$, führt zu einer Monosulfosäure, deren Bariumsalz nach Dafert[3]) mit $1^1/_2H_2O$, nach Klages[4]) mit $1H_2O$ krystallisiert. Der letztgenannte Forscher beschreibt daneben ein aus dem öligen Sulfochlorid gewonnenes, gut krystallisierendes Sulfamid. Klages[5]) hat auch zwei andere Amylbenzole, Metho-(1)-butylbenzol, C_6H_5.

---

[1]) Der Hauptteil der experimentellen Arbeit ist schon in meiner Inauguraldissertation: „Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen", Upsala 1916, S. 126—138, veröffentlicht.

[2]) Ann. Chem. **131**, 315 (1864).

[3]) Monatsh. f. Chem. **4**, 616 (1883).

[4]) Ber. **36**, 3692 (1903). [5]) Ber. **36**, 3691 (1903).

$CH(CH_3).C_3H_7$, und Dimetho-(1,2)-propylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3).CH(CH_3)CH_3$, der Sulfonierung unterworfen. Jenes gab eine Sulfosäure, deren Natriumsalz wasserfrei und deren Bariumsalz mit $1H_2O$ krystallisierte. Das zähflüssige Sulfochlorid diente als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Amids, Anilids und Benzylamids. Diese sind feste, krystallisierende Körper. Die Sulfosäure des Dimetho-(1,2)-propylbenzols ist dagegen nur durch das $2H_2O$ enthaltende Bariumsalz charakterisiert.

Auf die jetzt mitgeteilten Daten sind die Literaturangaben über die Amylbenzolsulfosäuren beschränkt. Irgendwelche Versuche, die gegenseitige Stellung der Amyl- und der Sulfosäuregruppe in dem Benzolkern zu ermitteln, sind in keinem Falle erwähnt. Ein näheres Studium über die Sulfonierung eines Amylbenzols dürfte daher an sich eine gewisse Berechtigung haben. Die eigentliche Anregung zur vorliegenden Untersuchung war indessen meine Absicht, eine der Trimethylbenzylsilican-p-sulfosäure[1]), $(CH_3)_3Si.CH_2.C_6H_4.SO_3H$, analoge Amylbenzolsulfosäure zu erhalten, um durch einen Vergleich der entsprechenden Salze und Derivate die Wirkung der Substitution eines Kohlenstoffatoms durch Silicium in physikalischer und chemischer Hinsicht beleuchten zu können.[2]) Als Ausgangsmaterial wurde also das von mir[3]) beschriebene Dimetho-(2,2)-propylbenzol (1-Phenyl-2,2-dimethylpropan), $(CH_3)_3.C.CH_2.C_6H_5$, genommen.

Sulfonierung des Dimetho-(2,2)-propylbenzols.

Schwach rauchende Schwefelsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht auf den Kohlenwasserstoff unter Bildung einer Monosulfosäure ein. Die Menge der gleichzeitig entstehenden Nebenprodukte ist so gering, daß eine Feststellung ihrer Natur bedeutend mehr Ausgangsmaterial verlangt hätte, als zu meiner Verfügung stand. Die Sulfonierung wurde folgendermaßen ausgeführt:

Zu 5 g Dimetho-(2,2)-propylbenzol vom Siedep. 185,5–186,5° (i. D.) wurde unter Abkühlen und Schütteln Schwefelsäure mit

---

[1]) Dies. Journ. [2] **96**, 86 (1917).
[2]) Vgl. eine folgende Mitteilung.
[3]) Ber. **45**, 3479 (1912).

6% Anhydridgehalt in kleinen Portionen zugesetzt. Das Gemisch nahm eine gelbe Farbe an, und der Kohlenwasserstoff löste sich allmählich unter Freiwerden von Wärme und Entwicklung von ein wenig Schwefeldioxyd auf. Nachdem insgesamt 11 g Schwefelsäure zugegeben worden und die Flüssigkeit Homogenität erreicht hatte, wurde sie in kaltes Wasser eingegossen. Die Lösung wurde dann mit überschüssigem Bariumcarbonat gekocht. Beim Abkühlen des Filtrats krystallisierte das gebildete Bariumsulfonat in reichlicher Menge aus. Die Fraktionierung des Salzes lieferte folgendes Endresultat:

Fr. 1:	5,8 g.	Fr. 3:	0,45 g.	Fr. 5:	1,8 g.
Fr. 2:	2,65 g.	Fr. 4:	0,3 g.	Verlust:	0,2 g.

Die Gesamtausbeute an Bariumsalz, als wasserfrei berechnet, beläuft sich auf 9,8 g. Aus 5 g Kohlenwasserstoff können theoretisch 10,0 g wasserfreies Bariummonosulfat entstehen. Die Fraktionen 2—4 zeigten die gleiche Reinheit wie die dreimal umkrystallisierte Fraktion 1. Da die letzte Mutterlauge ein in warzenförmigen Aggregaten krystallisierendes Salz, Fraktion 5, ergab, aus dem ein Sulfochlorid von genau demselben Schmelzpunkt wie das aus Fraktion 1 dargestellte in relativ beträchtlicher Menge erhalten wurde, kann also die Ausbeute an Monosulfosäure auf etwa 95% der theoretischen geschätzt werden.

p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfosäure,
$(CH_3)_2C.CH_2.C_6H_4.SO_3.OH + 2H_2O$.

Die Säure wurde durch Zerlegung einer heißen, wäßrigen Lösung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure freigemacht. Aus dem stark eingeengten Filtrat krystallisierte sie in langen, farblosen Lamellen oder großen, rektangulären Tafeln mit 2 Mol. Wasser. Diese unter normalen Verhältnissen stabile Form gibt über konzentrierte Schwefelsäure 1 Mol. Wasser ab und schmilzt dann bei 142,2—144,2° (korr.) im offenen, bei 145,6—146,6° (korr.) im zugeschmolzenen Kapillarrohr. Im Platintiegel auf ca. 120° erhitzt, wird die Säure unter Verflüssigung zu einer klaren, braunen Schmelze wasserfrei. Ein dabei auftretender aromatischer Geruch deutet auf beginnende Zersetzung. Die Säure schmeckt bitter und

sauer, ist äußerst leicht löslich in Wasser, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, weniger in Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig, sehr wenig in Petroläther. Aus heißer Benzollösung scheidet sie sich in feinen, seidenglänzenden Nadeln aus.

I. 0,1436 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0096 g, bei 124° noch 0,0099 g.

II. 0,7826 g (lufttrocken) verbrauchten 59,10 ccm 0,05-normale Kalilauge.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3S + 2H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O	6,8	6,7 (über H_2SO_4)	— %
H_2O	6,8	6,9 (bei 124°)	— „
$2H_2O$	13,6	13,6	13,8 „
$H^{\cdot}$ (-Ion)	0,3815	—	0,381 „ .

III. 0,2520 g über H_2SO_4 getrocknete Säure nahmen beim Stehen erst in mit Wasserdampf gesättigter, dann in Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit um 0,0182 g zu, verloren bei 117° außer diesem Gewichtszuschuß noch 0,0181 g und verbrauchten zur Neutralisation 20,51 ccm 0,05-normale Kalilauge.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3S + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,3	7,2 % (bei 117°)
$H^{\cdot}$ (-Ion)	0,4094	0,410 „ .

Konstitutionsbestimmung.

Um die relative Lage der Substituenten in dem Benzolkern zu ermitteln, wurden mehrere Oxydationsversuche teils an der Säure, teils an ihrem Amid ausgeführt. Als Oxydationsmittel dienten Chromsäuregemisch, Chromtrioxyd in Wasser oder Eisessig, Kaliumpermanganat, Kalischmelze mit oder ohne Zusatz oxydierender Stoffe. Eine einigermaßen glatte Überführung der Amylkette in eine Carboxylgruppe scheint nicht stattzufinden, und die meisten Versuche, die jedoch nur in sehr kleinem Maßstabe angestellt werden konnten, lieferten keine für die Konstitutionsfrage entscheidende Produkte. Solche wurden erst beim Arbeiten mit einer etwas größeren Menge Material, und zwar auf folgendem Wege erhalten.

Eine Lösung von 1,7 g Sulfosäure und 7,5 g Chromtrioxyd in 45 g 10 prozent. Schwefelsäure wurde insgesamt 27 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeit nahm allmählich eine tief braunrote Farbe an. 20 g des Lösungsmittels wurden

dann abdestilliert. Das Destillat enthielt eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren, deren zerfließliche Kaliumsalze beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure eine hauptsächlich nach Essigäther riechende Substanz ergaben. Die eingeengte Chromsäurelösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Bariumhydroxyd beinahe neutralisiert und mit Bariumcarbonat gekocht. Aus dem Filtrat von dabei ausgeschiedenem Bariumchromat, Bariumsulfat, Chromhydroxyd und überschüssigem Bariumcarbonat wurden 1,7 g (wasserfreie) zum Teil krystallisierende Bariumsalze gewonnen. Von diesem heterogenen Salzgemisch wurden 1,35 g durch doppelten Umsatz mit Kaliumsulfat in Kaliumsalze übergeführt und diese mit der 6 fachen Menge Kaliumhydroxyd während 10 Minuten bei 220—250° geschmolzen. Die schwach trübe Lösung der Schmelze in überschüssiger Salzsäure wurde dann mit Wasserdampf destilliert. Außer dem von zersetzten Sulfosäuregruppen herrührenden Schwefeldioxyd ging dabei eine winzige Menge des am Schlusse dieser Abhandlung beschriebenen p-Amylphenols und etwa 0,09 g Phenol über. Unter den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Reaktionsprodukten konnten 0,13 g einer nach Trocknen bei 103° zwischen 209,5—210° schmelzenden Säure aus der bis zur Trockne eingedampften Salzlösung mit absolutem Äther ausgezogen werden. Ihre Eigenschaften und Reaktionen stimmten mit denjenigen der p-Oxybenzoesäure (Schmp. 210°) überein, und die Identität wurde durch eine Mischschmelzprobe bewiesen. Nach den Literaturangaben gehen die o-, m- und p-Sulfobenzoesäuren beim Schmelzen mit Ätzkali in die entsprechenden Oxybenzoesäuren über. Es ist daher kaum zu befürchten, daß ein Stellungswechsel der Substituenten im vorliegenden Falle stattgefunden hat. Die erhaltene p-Oxybenzoesäure ist also wahrscheinlich aus einer bei der Oxydation der Amylbenzolsulfosäure gebildete p-Sulfobenzoesäure entstanden.

Um wenn möglich eine unanfechtbare Stütze für die Annahme zu bringen, wurde noch ein Oxydationsversuch, diesmal mit Kaliumpermanganat, angestellt. Zu einer aus 1,5 g (= 1,3 g wasserfreier) Sulfosäure bereiteten neutralen Kaliumsulfonatlösung in 20 ccm Wasser wurden 120 ccm 5 prozent. Kaliumpermanganatlösung in 6 Portionen zugegeben und die Mischung nach jedem Zusatz im Glycerinbad unter Rückfluß so lange

gekocht, bis die Permanganatfarbe beinahe und schließlich ganz verschwunden war. Die Oxydation nahm insgesamt 70 Stunden in Anspruch. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abfiltriert, das alkalisch reagierende Filtrat mit 0,9 g Chlorwasserstoff sauer gemacht und eine Lösung von 0,95 g krystallisiertem Bariumchlorid zugesetzt. Ein dabei entstehender Niederschlag von 0,552 g Bariumsulfat zeigte, daß die Sulfosäuregruppen zu etwa 42% der anwesenden Sulfosäuremoleküle wegoxydiert worden waren. Aus dem eingeengten Filtrat von Bariumsulfat schieden sich 0,19 g eines schwer löslichen, in platten Nadeln oder langgestreckten, schief abgeschnittenen Blättern krystallisierenden Salzes aus, das nach zweimaligem Umkrystallisieren analysiert wurde.

0,1492 g (lufttrocken) änderten ihr Gewicht über H_2SO_4 und bei 105° nicht, verloren bei 165° 0,0135 g, wovon 0,0132 g bei 150° (bei 176° und 185° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0583 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_{10}S_2Ba + 3H_2O$:		Gefunden:
$3H_2O$	9,1	9,1%
Ba	23,1	23,0 „

Die Lösung des Salzes zeigte saure Reaktion. Es lag somit ein 3 Mol. Wasser enthaltendes saures Bariumsalz einer Säure von der Zusammensetzung der Sulfobenzoesäure vor. Die Bariumsalze der m- und p-Säure krystallisieren beide mit 3 Mol., das der o-Säure mit 2 Mol. Wasser. Die bei der Bariumbestimmung mit Schwefelsäure frei gemachte Säure war in Wasser leicht löslich und krystallisierte daraus in verfilzten, seideglänzenden Nadeln, welche nach vorangehender Sinterung bei ca. 85—90° schmolzen. Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet, zeigte die Säure den Schmp. 257—259° (korr.). Diese Eigenschaften stimmen genügend gut mit denjenigen der p-Sulfobenzoesäure überein, welche nach Taverne[1]) ein bei 94° schmelzendes Hydrat mit 3 Mol. Wasser gibt und im wasserfreien Zustande bei 259—260° schmilzt. Die wasserfreie o- und m-Sulfobenzoesäure schmelzen bei weit niedrigerer Temperatur, und zwar beide nach demselben Autor bei 141°.

Die übrigen Fraktionen der Bariumsalze wurden in Kaliumsalze umgewandelt und diese mit Kali geschmolzen. Die Ver-

[1]) Rec. trav. chim. 25, 58 (1906).

arbeitung geschah in der oben beschriebenen Weise und lieferte außer etwas Phenol 0,10 g p-Oxybenzoesäure. Salicylsäure war dagegen unter den mit Wasserdampf flüchtigen Produkten nicht nachweisbar. Aus den gefundenen Gewichtsmengen von p-Oxybenzoesäure ergeben sich die Ausbeuten an p-Sulfobenzoesäure zu ca. 11% der theoretischen mit Chromsäure als Oxydationsmittel und zu rund 20% bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Durch die eben beschriebenen Versuche ist also festgestellt, daß die bei der Sulfonierung des Dimetho-(2,2)-propylbenzols gebildete Monosulfosäure Parastruktur besitzt und somit in ihrem inneren Bau völlig der p-Sulfosäure des Trimethylbenzylsilicans entspricht.

Bei Durchsicht der Literatur über Sulfonierungen anderer Alkylbenzole findet man, daß nur das Toluol[1]) ein Gemisch gibt, in dem die Orthosulfosäure in größeren, jedoch mit den Versuchsbedingungen etwas wechselnden Mengen neben der vorherrschenden Parasäure und der sehr untergeordneten Metasäure anwesend ist. Von den höheren Homologen[2]), Äthyl-, n- und iso-Propyl, n-, sek.- und tert.-Butylbenzol, liefern die meisten beinahe einheitliche Produkte, und in den Fällen, wo Konstitutionsbestimmungen vorliegen, hat es sich gezeigt, daß die Parasäuren weitaus überwiegen. Wahrscheinlich sind auch die in der Einleitung erwähnten Amylbenzolsulfosäuren p-Verbindungen. Die höheren Alkyle wirken also offenbar bedeutend einseitiger orientierend auf die in den Benzolkern eintretende Sulfosäuregruppe als das Methyl ein.

Salze der p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfosäure.

Kaliumsalz. KA[3]) $+ H_2O$. Aus der Säure und Kalilauge. Fettglänzende Blätter mit trapezoedrischer und rhom-

[1]) Holleman u. Caland, Ber. 44, 2504 (1911).

[2]) Crustschoff, Ber. 7, 1165 (1874); Sempotowski, Ber. 22, 2662 (1889); Moody, Proc. Chem. Soc. 11, 47 (1895); 15, 16 (1899); Paterno u. Spica, Gazz. chim. ital. 7, 21 (1877); Claus u. Welzel, dies. Journ. [2] 41, 152 (1890); Spica, Gazz. chim. 9, 437 (1879); Claus u. Tonn, Ber. 18, 1239 (1885); 19, 3012 (1886); Meyer, Ann. Chem. 219, 299 (1883); Balbiano, Gazz. chim. 7, 343 (1877); Estreicher, Ber. 33, 441 (1900); Senkowski, Ber. 23, 2412 (1890).

[3]) $A = -O.SO_2.C_6H_4.CH_2.C(CH_3)_3$.

bischer Begrenzung. Aus konzentrierteren Lösungen nadelförmige Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1577 g (lufttrocken) verloren bei 205° 0,0100 g (wovon 0,0095 g über Schwefelsäure) und gaben 0,0482 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3SK + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,3	6,3 %
K	13,8	13,7 „ .

Rubidiumsalz. $RbA + H_2O$. Aus der Säure und Rubidiumcarbonat. Tafeln in Form von Rhomben, gewöhnlich mit abgeschnittenen Ecken. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

0,2034 g (lufttrocken) verloren bei 153° 0,0111 g (wovon 0,0099 g über Schwefelsäure) und gaben 0,0854 g Rb_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3SRb + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,4	5,5 %
Rb	25,8	26,9 „ .

Cäsiumsalz. $CsA + {}^1/_2H_2O$. Aus der Säure und Cäsiumcarbonat. Schief abgeschnittene Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

0,1671 g (lufttrocken) verloren bei 153° 0,0046 g (wovon 0,0039 g über Schwefelsäure) und gaben 0,0811 g Cs_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3SCs + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
${}^1/_2H_2O$	2,4	2,8 %
Cs	36,0	35,6 „ .

Natriumsalz. $NaA + 2H_2O$. Aus der Säure und Natronlauge. Platte Nadeln oder kleine Schuppen, bisweilen mit rhombischen Konturen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

0,1487 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0138 g, bei 207° noch 0,0055 g (wovon 0,0038 g bei 104°) und gaben 0,0370 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3SNa + 2H_2O$:		Gefunden:
$1{}^1/_2H_2O$	9,4	9,3 % (über H_2SO_4)
${}^1/_2H_2O$	3,2	3,7 „ (bei 207°)
$2H_2O$	12,6	13,0 „
Na	8,0	8,1 „ .

Lithiumsalz. $LiA + H_2O$. Aus der Säure und Lithiumcarbonat. Elastische, stengelige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

0,1601 g (lufttrocken) verloren bei 177° 0,0114 g (wovon 0,0003 g über Schwefelsäure und noch 0,0108 g bei 107°) und gaben 0,0338 g Li_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_5SLi + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,1	7,1 %
Li	2,8	2,7 „ .

Calciumsalz. $CaA_2 + {}^1/_2 H_2O$. Aus der Säure und Calciumcarbonat. Seidenglänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

0,1327 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0025 g (bei 105° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0355 g $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Ca + {}^1/_2 H_2O$:		Gefunden:
${}^1/_2 H_2O$	1,8	1,9 %
Ca	8,0	7,9 „ .

Strontiumsalz. $SrA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Strontiumcarbonat. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

0,1855 g (lufttrocken) verloren bei 151° 0,0078 g (wovon 0,0070 g über Schwefelsäure) und gaben 0,0433 g $SrSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Sr + 2H_2O$:		Gefunden:
$2H_2O$	6,2	5,8 %
Sr	15,2	15,2 „ .

Bariumsalz. $BaA_2 + 3H_2O$. Aus der Säure und Bariumcarbonat. Weiße, glänzende Blätter von rhombischem oder sechsseitigem Umriß. Krystallisiert aus warmen, konzentrierteren Lösungen in Nadeln von demselben Wassergehalt. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,53 g Salz als wasserfrei gewogen.

0,1496 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0126 g (bei 125° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0542 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Ba + 3H_2O$:		Gefunden:
$3H_2O$	8,4	8,4 %
Ba	21,3	21,3 „ .

Magnesiumsalz. $MgA_2 + 7H_2O$. Aus der Säure und basischem Magnesiumcarbonat. Glänzende Blätter mit rhomboidischer Begrenzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

0,1581 g (lufttrocken) verloren bei 103° 0,0253 g (wovon 0,0197 g über Schwefelsäure), bei 160° noch 0,0080 g und gaben 0,0293 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Mg + 7H_2O$:		Gefunden:	
$5^1/_2 H_2O$	16,4	16,0 %	(bei 103°)
$1^1/_2 H_2O$	4,5	5,1 „	(bei 160°)
$7H_2O$	20,9	21,1 „	
Mg	4,0	4,0 „	

Zinksalz. $ZnA_2 + 6H_2O$. Aus der Säure und Zinkoxyd. Platte Nadeln oder langgestreckte, schief abgeschnittene Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

0,1589 g (lufttrocken) verloren bei 103° 0,0183 g (wovon 0,0171 g über Schwefelsäure), bei 153° noch 0,0095 g und gaben 0,0202 g ZnO.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Zn + 6H_2O$:		Gefunden:	
$4H_2O$	11,5	11,5 %	(bei 103°)
$2H_2O$	5,7	6,0 „	(bei 153°)
$6H_2O$	17,2	17,5 „	
Zn	10,4	10,2 „	

Cadmiumsalz. $CdA_2 + 3K_2O$. Aus der Säure und Cadmiumcarbonat. Rhomboidische Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

0,1392 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0058 g, bei 152° noch 0,0060 g (wovon 0,0056 g bei 107°) und gaben 0,0464 g $CdSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Cd + 3H_2O$:		Gefunden:	
$1^1/_2 H_2O$	4,35	4,2 %	(über H_2SO_4)
$1^1/_2 H_2O$	4,35	4,3 „	(bei 152°)
$3H_2O$	8,7	8,5 „	
Cd	18,1	18,0 „	

Ferrosalz. $FeA_2 + 7H_2O$. Aus der Säure und pulverförmigem Eisen. Perlmutterglänzende, beinahe farblose Blätter mit rhomboidischer Begrenzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

0,1899 g (lufttrocken) verloren bei 106° 0,0219 g (wovon 0,0213 g über Schwefelsäure), bei 150° noch 0,0059 g und gaben 0,0176 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Fe + 7H_2O$:		Gefunden:	
$5^1/_2 H_2O$	15,6	15,7 %	(bei 106°)
$1^1/_2 H_2O$	4,2	4,2 „	(bei 150°)
$7H_2O$	19,8	19,9 „	
Fe	8,8	8,8 „	

Das bei 150° getrocknete Salz hatte eine olivbraune Farbe.

Nickelsalz. $NiA_2 + 8H_2O$. Aus der Säure und Nickelcarbonat. Hellgrüne Blätter mit rhombischen Konturen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

0,1385 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0149 g, bei 152° noch 0,0075 g (wovon 0,0056 g bei 108°), bei 232° weitere 0,0080 g (wovon 0,0060 g bei 203°) und gaben 0,0601 g Nickeldimethylglyoxim.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Ni + 8H_2O$:		Gefunden:	
$4H_2O$	10,9	10,8 %	(über H_2SO_4)
$2H_2O$	5,5	5,4 „	(bei 152°)
$2H_2O$	5,5	5,8 „	(bei 232°)
$8H_2O$	21,9	22,0 „	
Ni	8,9	8,8 „ .	

Die Farbe des wasserfreien Salzes war hellgelb.

Kobaltsalz. $CoA_2 + 8H_2O$(?). Aus der Säure und Kobaltcarbonat. Hellrote, rhomboidische Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

0,1555 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0171 g, bei 108° noch 0,0084 g, bei 200° noch 0,0071 g und gaben 0,0369 g $CoSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Co + 8H_2O$:		Gefunden:	
$4H_2O$	10,9	11,0 %	(über H_2SO_4)
$2H_2O$	5,5	5,4 „	(bei 108°)
$2H_2O$	5,5	4,6 „	(bei 200°)
$8H_2O$	21,9	21,0 „	
Co	9,0	9,0 „ .	

Der gefundene totale Wassergehalt weicht um 0,9 % von dem für ein Salz mit 8 Mol. Wasser berechneten ab. Mehrere Umstände sprechen indessen dafür, daß das Trocknen bei 200° nicht ausreichte, um das Wasser völlig auszutreiben. Die bei dieser Temperatur noch rotviolette Farbe ging nämlich beim Erhitzen mit freier Flamme in eine rein blaue über, ehe das Salz unter Schmelzen zu einem schwarzblauen Glas sich zu zersetzen begann. Dieser Farbenumschlag, sowie der gefundene Kobaltgehalt und die stufenweise stattfindende Wasserabgabe machen es wahrscheinlich, daß das Salz, wie das Nickelsalz, mit 8 Mol. Wasser krystallisiert.

Bleisalz. $PbA_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Bleicarbonat. Weiße Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° 0,60 g Salz, als wasserfrei gewogen.

0,1398 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0050 g, bei 105° noch 0,0023 g (bei 153° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0607 g $PbSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Pb + 2H_2O$:		Gefunden:	
$1^1/_2 H_2O$	3,9	3,6 %	(über H_2SO_4)
$^1/_2 H_2O$	1,3	1,6 „	(bei 105°)
$2H_2O$	5,2	5,2 „	
Pb	29,7	29,7 „ .	

Kupfersalz. $CuA_2 + 6H_2O$. Aus der Säure und Kupfercarbonat. Hellblaue, platte Nadeln oder schief abgeschnittene Blätter. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

0,1208 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0070 g, bei 110° noch 0,0070 g, bei 155° weitere 0,0072 g und gaben 0,0155 g CuO.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_6S_2Cu + 6H_2O$:		Gefunden:	
$2H_2O$	5,76	5,8 %	(über H_2SO_4)
$2H_2O$	5,76	5,8 „	(bei 110°)
$2H_2O$	5,76	6,0 „	(bei 155°)
$6H_2O$	17,3	17,6 „	
Cu	10,2	10,3 „ .	

Silbersalz. $AgA + H_2O$. Aus der Säure und Silbercarbonat. Glänzende, farblose, rechteckige Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem und warmem Wasser.

0,1412 g (lufttrocken) verloren über Schwefelsäure 0,0070 g (bei 155° keine weitere Gewichtsabnahme) und gaben 0,0432 g Ag.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3SAg + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,1	5,0 %
Ag	30,6	30,6 „ .

Ammoniumsalz. $NH_4.A$. Aus der Säure und kaustischem Ammoniak. Lange stengelige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisiert aus einer Mischung von Benzol und Alkohol in Nadeln.

0,1526 g (lufttrocken) verloren nicht an Gewicht bei 120° und gaben 0,1387 g $(H_4N)_2PtCl_6$.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_3NS$:		Gefunden:
NH_4	7,4	7,4 % .

Methylammoniumsalz. $CH_3.NH_3.A + ^1/_2 H_2O$. Aus der Säure und wäßrigem Methylamin. Zusammengehäufte Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schwer löslich in

Benzol, woraus es in vierseitigen Schuppen krystallisiert. Geht bei ca. 150° in halbgeschmolzenen Zustand über. Die Schmelze wird erst bei ca. 225° völlig klar.

0,1635 g (lufttrocken) verloren bei 105° 0,0058 g (wovon 0,0054 g über Schwefelsäure) und gaben nach Kjeldahl NH_3, das 12,12 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{12}H_{21}O_3NS + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
${}^1/_2H_2O$	3,4	3,5 %
N	5,2	5,2 „ .

Äthylammoniumsalz. $C_2H_5.NH_3.A$. Aus der Säure und wäßrigem Äthylamin. Krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus Benzol, worin es schwerer löslich ist, krystallisiert es in langgestreckten, zugespitzten Blättern. Schmilzt nach vorangehender Sinterung bei 114,0 bis 115,0° (korr.).

0,1577 g (lufttrocken) verloren nicht an Gewicht bei 105° und gaben NH_3, das 11,27 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_3NS$:	Gefunden:
N 5,1	5,0 % .

Brucinsalz. $C_{23}H_{26}O_4N_2.HA$. Aus einer wäßrigen Lösung von berechneten Mengen Brucin und Säure scheidet sich das Salz als Öl aus. Krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, rhombisch begrenzten Tafeln vom Schmp. 211,0—212,0° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Wasser, Benzol und Äther.

0,1610 g, bei 100° getrocknet (aus 0,1630 g lufttrockener Substanz) gaben NH_3, das 9,92 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{34}H_{42}O_7N_2S$:	Gefunden:
N 4,5	4,3 % .

Derivate der p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfosäure.

Chlorid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.Cl$.

Bei Behandlung von 1 Teil wasserfreiem Kaliumsulfonat mit 0,9 Teilen Phosphorpentachlorid, Zersetzung mit eisgekühltem Wasser und Ausziehen mit Äther erhält man ein nahezu reines Rohprodukt in 98 % der theoretisch berechneten Menge. Aus Eisessig, in dem das Chlorid nicht so leicht löslich wie in den meisten übrigen organischen Solventien ist,

krystallisiert es in farblosen, rektangulären Tafeln oder beinahe rechteckigen Prismen vom Schmp. 58,7—59,2° (korr.). Halbstündiges Kochen von 0,136 g Chlorid mit 10 ccm H_2O unter Rückfluß genügte, um eine fast vollständige Hydrolyse zu erreichen.

0,1522 g gaben 0,0900 g AgCl (Zersetzung mit CaO).

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2ClS$:		Gefunden:
Cl	14,4	14,6 % .

Die Sulfochloride zweier isomerer Amylbenzolsulfosäuren, $(C_2H_5)_2CH.C_6H_4.SO_2.Cl$ und $(CH_3)(C_3H_7)CH.C_6H_4.SO_2.Cl$, sind nach Klages[1]) ölige Flüssigkeiten.

Bromid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.Br$.

0,44 g wasserfreies Kaliumsalz und 0,9 g Phosphorpentabromid lieferten 0,25 g Sulfobromid, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 65,5—66,0° (korr.) hatte. Langgestreckte Tafeln, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther.

0,1589 g gaben 0,1024 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2BrS$:		Gefunden:
Br	27,5	27,4 % .

Amid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung des Sulfochlorids mit konzentriertem Ammoniak bildet sich das Amid in mindestens 96% Ausbeute. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Benzol und schwer löslich in siedendem Wasser und Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignet sich das letztgenannte, mit ein wenig Benzol versetzte Lösungsmittel. Man erhält daraus das Amid in platten Nadeln oder Schuppen vom Schmp. 101,0° (korr.), aus Wasser in langen, leistenförmigen Krystallen.

0,1368 g gaben NH_3, das 11,89 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{11}H_{17}O_2NS$:		Gefunden:
N	6,2	6,1 % .

[1]) Ber. 36, 3694, 3689 (1903).

Die von Klages[1]) dargestellten isomeren Sulfamide $(C_2H_5)_2CH.C_6H_4.SO_2.NH_2$ und $(CH_3)(C_3H_7)CH.C_6H_4.SO_2.NH_2$ schmelzen bei 89—90° bzw. 66—67°.

Methylamid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH.CH_3$.

0,207 g in Äther gelöstes Sulfochlorid ergaben beim Vermischen mit einer ätherischen Lösung von Methylamin 0,196 g Methylamid, das aus einer Mischung von Ligroin und wenig Benzol in gewöhnlich zu kettenförmigen Aggregaten verwachsenen Tafeln mit rhombischer Begrenzung krystallisierte. Schmp. 94,8—95,3° (korr.). Betreffs der Löslichkeitsverhältnisse ähnelt die Verbindung im allgemeinen der vorigen, nur ist sie nicht ebenso leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol wie diese.

0,1503 g gaben NH_3, das 12,34 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{12}H_{19}O_2NS$:		Gefunden:
N	5,8	5,8 %.

Anilid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$.

Das durch Einwirkung von 0,35 g Anilin auf 0,30 g Sulfochlorid in ätherischer Lösung und Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure gewonnene Reaktionsprodukt betrug 0,362 g. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Aus Methyl- und Äthylalkohol krystallisiert das Anilid in glasklaren, ziemlich dicken, monosymmetrischen Tafeln. Schmp. 137,0° (korr.).

0,1239 g gaben NH_3, das 7,55 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{17}H_{21}O_2NS$:		Gefunden:
N	4,6	4,3 %.

Ein von Klages[2]) beschriebenes isomeres Sulfanilid, $(CH_3)(C_3H_7)CH.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$, zeigt den Schmp. 60—61°.

Methylanilid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.N(CH_3)C_6H_5$.

Aus 0,20 g Sulfochlorid und 0,4 g Methylanilin wurden nach üblicher Behandlung 0,254 g Methylanilid erhalten. Die

[1]) Ber. 36, 3694, 3690 (1903). [2]) Ber. 36, 3690 (1903).

Löslichkeitsverhältnisse ähneln denjenigen des Anilids. Aus Äthylalkohol krystallisiert die Verbindung in weißen Nadeln vom Schmp. 97,8—98,0° (korr.).

0,1766 g gaben NH_3, das 10,64 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{18}H_{23}O_2NS$:	Gefunden:
N 4,4	4,2 % .

o-Toluidid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{2}{C}H_3$.

0,162 g Sulfochlorid und 0,30 g o-Toluidin lieferten 0,20 g o-Toluidid. Krystallisiert aus Äther in sechseckigen Tafeln, aus Methylalkohol in dünnen, glänzenden Blättern vom Schmp. 156,0—157,0 (korr.). Sehr schwer löslich in Ligroin, weniger leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol als in anderen organischen Solventien.

0,2051 g gaben NH_3, das 12,58 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{18}H_{23}O_2NS$:	Gefunden:
N 4,4	4,3 % .

p-Toluidid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3$.

0,164 g Sulfochlorid und 0,25 g p-Toluidin ergaben 0,21 g p-Toluidid. Gleicht dem vorigen betreffs der Löslichkeitsverhältnisse mit Ausnahme davon, daß es in Äthyl- und Methylalkohol etwas leichter löslich ist. Aus dem letztgenannten scheidet es sich in glasklaren Tafeln von rhomboidischer Begrenzung aus. Schmp. 117,9—118,2° (korr.).

0,1459 g gaben NH_3, das 8,53 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{18}H_{23}O_2NS$:	Gefunden:
N 4,4	4,1 % .

Benzylamid, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.SO_2.NH.CH_2.C_6H_5$.

Aus 0,2 g Sulfochlorid und 0,3 g Benzylamin wurden 0,254 g Benzylamid gewonnen. Krystallisiert aus Aceton und Alkohol in Form sechsseitiger Tafeln, aus Äther in weißen Nadeln vom Schmp. 141,5—141,7° (korr.). Die Verbindung ist

in organischen Solventien im allgemeinen schwerer löslich als die drei vorher beschriebenen Isomeren.

0,1425 g gaben NH_3, das 8,90 ccm 0,05-n-Schwefelsäure neutralisierte.

Berechnet für $C_{18}H_{23}O_2NS$:		Gefunden:
N	4,4	4,4 % .

Das Benzylamid einer anderen Amylbenzolsulfosäure, $(CH_3)(C_3H_7)CH.C_6H_4.SO_2.NH.CH_2.C_6H_5$, schmilzt nach Klages[1]) bei 62—64°.

p-Dimetho-(2,2)-propylphenol, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.OH$.

1,7 g wasserfreies, pulverisiertes Kaliumsalz der p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfosäure wurden unter Umrühren in eine mit ein wenig Wasser versetzte, in einem Nickeltiegel befindliche Schmelze von 7 g Kaliumhydroxyd allmählich eingetragen. Eine teigige Masse schied sich dabei aus. Nach vierstündigem Erhitzen im Metallbad auf etwa 220° wurde die Temperatur kurze Zeit gesteigert, bis das zähe Produkt flüssige Konsistenz annahm. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Der so entstandene flockige, weiße Niederschlag von p-Dimetho-(2,2)-propylphenol wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben. Die Ausbeute betrug 0,69 g oder 66 % der Theorie. Das Phenol ist in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem schwer löslich und krystallisiert daraus in kleinen Nadeln vom Schmp. 117,0—117,5° (korr.). In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist es leicht löslich. Beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit in Wasser gelöstem Ammoniumcarbonat erhöht sich der Schmelzpunkt des Körpers auf 118,0—118,2° (korr.). Der besonders in der Hitze hervortretende, etwas campherartige Geruch bleibt nach dieser Behandlung unverändert.[2]) Das Phenol gibt mit Eisenchlorid keine besondere Färbung

[1]) Ber. 36, 3690 (1903).
[2]) Vgl. Estreicher, Ber. 33, 442 (1900).

und gleicht in dieser Hinsicht anderen, in der Literatur[1]) beschriebenen p-Amylphenolen: $(CH_3)_2(C_2H_5)C.C_6H_4.OH$, Schmp. 93—94°, und $(C_2H_5)_2CH.C_6H_4.OH$, Schmp. 79,5 – 80°.

0,1730 g gaben 0,5094 g CO_2 und 0,1526 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O$:		Gefunden:
C	80,4	80,3 %
H	9,8	9,8 „ .

Das Methoxyderivat dieses Phenols, $(CH_3)_3C.CH_2.C_6H_4.OCH_3$, ist von Späth[2]) erhalten worden durch Umsatz von p-Methoxybenzylbromid mit Tertiärbutylmagnesiumchlorid. Es bildet eine bei 103—104° unter 9 mm Druck siedende Flüssigkeit.

Experimentalfältet bei Stockholm, August 1919.

[1]) Beilstein, Handb. d. org. Ch., 3. Aufl., Bd. II, 775, Suppl. II, 466.
[2]) Monatsh. f. Chem. 34, 2005 (1913).

Zur Reinigung von Zellstoffen:

Die Einwirkung der alkalischen Erden auf deren Inkrusten und auf Hydro- und Oxycellulosen;

von

Carl G. Schwalbe und **Ernst Becker.**

[Mitteilung aus der Versuchsstation für Zellstoff- und Holzchemie in Eberswalde.]

(Eingegangen am 24. Februar 1920.)

Einwirkung von Kalk auf Hydrocellulosen.

Die Einwirkung von Kalk auf reine Hydrocellulose in der Siedehitze haben J. J. Murumow, J. Sack und B. Tollens[1]) beschrieben. Der Rückstand wurde als reine Cellulose angesprochen, in der von ihm abfiltrierten Lösung insbesondere isosaccharinsaures Calcium nachgewiesen. Die Umsetzung zwischen Kalk und Hydrocellulose verläuft also analog derjenigen mit Zucker, die zuerst Peligot beobachtet hat, nur daß an Stelle der Saccharinsäure Isosaccharinsäure entsteht. In der Tollensschen Arbeit sind Angaben über die Menge der bei der Kalkkochung zurückbleibenden Cellulose nicht gemacht, auch wurde diese Cellulose nicht auf ihr Reduktionsvermögen untersucht. Seitdem ist aber bekannt geworden, daß der charakteristische Unterschied zwischen Hydrocellulose und Cellulose das Reduktionsvermögen ist[2]), weshalb es wünschenswert erscheint, die genannten Untersuchungen in dieser Richtung zu ergänzen.

Es wurden zu diesem Zwecke 11 g Hydrocellulose, aus Baumwolle nach dem Girard-Verfahren hergestellt, mit 5,5 g Calciumoxyd und 110 g Wasser 18 Stunden lang in einem Kolben mit Steigrohr gekocht, die Masse dann abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen, mit verdünnter Salzsäure digeriert

[1]) Ber. 34, 1427 (1901).
[2]) Schwalbe, Z. f. angew. Chem. 20, 2166 (1907).

und wieder sorgfältig gewaschen. Die Ausbeute betrug 7,6 g = 69%; 31% der Hydrocellulose waren also in Lösung gegangen. Berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz betrugen diese Zahlen 63 bzw. 37%, d. h. 37% der wirklich vorhandenen organischen Substanz waren gelöst. Genau derselbe Versuch wurde mit einer nach dem Verfahren von Lederer[1]) durch Erwärmen von Baumwolle mit Eisessig und etwas Schwefelsäure bei 60—70° hergestellten Hydrocellulose gemacht. Gelöst wurden durch den Kalk in diesem Falle 23,7%, bezogen auf wasser- und aschefreies Material. Sowohl in den ursprünglichen Hydrocellulosen, wie auch in den durch Kalkkochung erhaltenen Rückständen wurde die Kupferzahl bestimmt.[2]) Die gefundenen Werte sind in der nachstehenden Tabelle eingetragen.

Tabelle I.

	Wasser	Asche	% der wasser- und aschefreien Substanz			
			Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Gewichtsverlust %
Hydrocellulose nach Girard	4,15	0,15	6,26	6,22	0,04	37,0
Rückstand nach der Kalkbehandlung nach Tollens .	4,31	9,55	0,44	0,14	0,30	
Hydrocellulose nach Lederer . . .	11,13	0,26	5,67	5,50	0,17	23,7
Rückstand nach der Kalkbehandlung nach Tollens .	4,48	0,99	0,29	0,0	0,38	

[1]) Lederer, D.R.P. Nr. 163316 (1901).

[2]) Unter Kupferzahl wird diejenige Menge Kupfer verstanden, die man durch 100 g Cellulose aus kochender Fehlinglösung unter bestimmten Bedingungen zur Abscheidung bringen kann. (Näheres vgl. Schwalbe, Chemie der Cellulose, Berlin 1911, Gebr. Bornträger.) Da die Cellulosen an und für sich gewisse Beträge von Fehlinglösung festhalten können, die bei der erwähnten Untersuchungsmethode zunächst mitbestimmt werden, ist es notwendig, eine Korrektur für diese Kupfermenge anzubringen. Man bestimmt in einem gesonderten Versuch die in der Kälte festgehaltene unauswaschbare Menge Kupferlösung und zieht die so gewonnene Hydratkupferzahl von der gewöhnlichen Kupferzahl ab, wodurch man die korrigierte Kupferzahl erhält.

Wie man sieht, ist das Reduktionsvermögen der Hydrocellulosen durch die Kalkbehandlung auf einen sehr geringen Rest gesunken, auf Werte, die sich auch bei normalen Baumwollsorten häufig finden. Sehr bemerkenswert ist ferner, daß die bei den Hydrocellulosen häufig beobachtete niedrige Hydratkupferzahl durch die Kalkbehandlung steigt und wieder den normalen für Baumwolle gefundenen Wert annimmt.

Das von Murumow, Sack und Tollens in den Filtraten der mit Kalk behandelten Hydrocellulosen gefundene isosaccharinsaure Calcium wurde nach der Vorschrift von Tollens isoliert und aus 11 g Hydrocellulose in einer Menge von etwa 1 g erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser und Auswaschen mit Alkohol und Äther wurde der Calciumgehalt dieses Salzes bestimmt:

Gefunden: Ca 10,29%; berechnet: Ca 10,05%.

Vorstehende Tatsachen lassen sich einfach erklären durch Annahme der Theorie von Hauser und Herzfeld.[1]) Diese Autoren haben reine Hydrocellulose aus Baumwolle mit heißem Wasser im Soxhlet längere Zeit behandelt und einen Teil der Hydrocellulose auf diese Weise auswaschen können. Auch hierbei hatte der Rückstand dieselben Eigenschaften wie gewöhnliche Cellulose und vor allen Dingen, bei genügend langer, etwa 50—90stündiger Auslaugung mit warmem Wasser, eine Kupferzahl, die derjenigen der Baumwollcellulose nahekommt.

Hauser und Herzfeld stellen auf Grund dieser Versuche die Theorie auf, daß Hydrocellulose nichts anderes ist als Cellulose, von der ein mehr oder weniger großer Teil durch Säure hydrolysiert und daher zu dextrinartigen Produkten abgebaut ist.[2]) Diese Cellulosedextrine verursachen die Reduktion von alkalischer Fehlinglösung und somit die hohe Kupferzahl. Eine ähnliche Vermutung hat Harrison[3]) schon früher ausgesprochen. Bei Anwendung dieser Theorie auf die beschriebene Kochung der Hydrocellulose mit Kalk kommt man zu der Auf-

---

[1]) Hauser u. Herzfeld, Chemiker-Ztg. 39, 689 (1915).

[2]) Vgl. Schwalbe u. Becker, Zur Kenntnis der Zellstoffschleime I, Z. f. angew. Chem. 32, A, 265 (1919).

[3]) Harrison, Journ. Soc. Dyers and Colourists 28, 224 (1912), vgl. Färber-Ztg. 1913, S. 196.

fassung, daß durch den Kalk die Cellulosedextrine weiter zersetzt werden, bis zu isosaccharinsaurem Calcium und ähnlichen Stoffen, während die Cellulose als eine gegen Kalk beständige Substanz im Rückstand verbleibt. Die Richtigkeit dieser Auffassung kann man stützen durch die Feststellung des Verhaltens von reiner Baumwollcellulose gegen Kalk. Reine Baumwollcellulose sollte gegen Kalk unempfindlich sein.

4 g nach Robinoff[1]) gereinigte Baumwolle wurden deshalb mit 0,4 g CaO und 100 ccm Wasser 18 Stunden gekocht, über Asbest abgesaugt, mit heißem Wasser, verdünnter Salzsäure, und wieder mit Wasser ausgewaschen und mit dem Asbest in eine Platinschale gebracht. Dann wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und schließlich verascht. Der Glühverlust ist die nach der Kalkbehandlung noch vorhandene organische Substanz, die berechnet auf ursprünglich vorhandene wasser- und aschefreie Substanz

100,5 % betrug.

Durch die Kalkbehandlung ist also die reine Cellulose nicht angegriffen worden. Dieser Befund ist in bester Übereinstimmung mit der Auffassung von Hauser und Herzfeld und den bei der Kalkkochung gewonnenen Ergebnissen.

Bei den Hydrocellulosen zeigte der Rückstand der Kalkkochung die Faserstruktur nur ganz unvollkommen. Dies liegt aber daran, daß schon bei der Hydrocellulosedarstellung die Fasern weitgehend korrodiert worden sind und demnach leicht zu einer pulverförmigen Masse, die aber unter dem Mikroskop noch eine Faserstruktur erkennen läßt, zerfallen. Vergleicht man die bei der Hydrocellulose nach Girard und der nach Lederer gefundenen Zahlen für die Rückstände der Kalkkochung, so ergibt sich aus den Ausbeutezahlen, daß bei letzterer offenbar die Hydrolyse nicht so weit fortgeschritten war, wie bei ersterer. Die Differenzen zwischen den Kupferzahlen der Lederer-Hydrocellulose und der Girard-Hydrocellulose sind zwar verhältnismäßig gering, die Unterschiede in der Celluloseausbeute bei der Kalkkochung dagegen sehr bedeutend. Eine Proportionalität dieser Werte kann man nicht

[1]) Robinoff, Die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollcellulose. Dissertation Darmstadt 1912.

wohl erwarten, da feinere Unterschiede bei der Bereitung der Hydrocellulosen von erheblichem Einfluß auf das Enderzeugnis zu sein pflegen, denn selbst bei der Herstellung von Hydrocellulosen nach ein und derselben Methode ist es sehr schwer, Präparate zu erhalten, die in bezug auf die Höhe der Kupferzahl völlig miteinander übereinstimmen, wobei vermutlich ins Gewicht fällt, daß schon durch das übliche mehr oder minder starke Auswaschen der Präparate mit heißem Wasser, wie Hauser und Herzfeld nachgewiesen haben, die Kupferzahlen zurückgehen.

Wie Kalk wirken auf Kohlehydrate auch Ätzalkalien, woraus es sich erklärt, daß Natronlauge beträchtliche Mengen aus Hydrocellulose herauslöst. Schwalbe und Bay[1]) fanden, daß beim Kochen von Hydrocellulosen mit 10prozent. Natronlauge etwa 55% in Lösung gehen. Der beträchtlich höhere Prozentsatz gegenüber demjenigen bei der Kalkkochung erklärt sich wohl daraus, daß die siedende Natronlauge, insbesondere unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes, auch von der eigentlichen Cellulose eine gewisse Menge löst. Hierbei zeigten die Rückstände Kupferzahlen von etwa 1,1 bis 1,9 gegen 3 bis 5 vorher.

Die vorstehenden Beobachtungen beziehen sich auf Hydrocellulosen, hergestellt aus Baumwolle. Es erschien uns von Interesse, die Ergebnisse der Kalkkochung auch bei Hydrocellulosen festzustellen, die aus Holzzellstoffen hergestellt waren. Nach dem D.R.P. Nr. 303498 von Schwalbe lassen sich durch Einwirkung von Säuren auf Zellstoffe usw. mürbe, leicht zerreibliche Massen erhalten, welche infolge ihres hohen Gehaltes an Cellulosedextrinen bei mechanischer Bearbeitung in Gegenwart von Wasser in kurzer Zeit in Zellstoffschleime übergehen.[2]) Die genannten Stoffe müssen in Rücksicht auf ihr hohes Reduktionsvermögen als Hydrocellulosen, oder genauer gesagt, als Hydroholzzellstoffe angesprochen werden. Es sind Hydrocellulosen, die noch die natürlichen Verunreinigungen der Holzzellstoffe, Pentosan-, Ligninreste u. dgl. enthalten. Bei der genau nach der eingangs wiedergegebenen Vorschrift durch-

[1]) Bay, Zur Kenntnis der Hydro-, Oxy-, Hydral- und Acidcellulosen. Dissertation Gießen 1913.

[2]) Vgl. Schwalbe u. Becker, Z. f. angew. Chem. 32, A, 265 (1919).

geführten Kalkbehandlung trat ebenfalls eine sehr bedeutende Gewichtsabnahme ein. Der Gewichtsverlust und die Kupferzahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

	Wasser %	Asche %	berechnet auf wasser und aschefreie Substanz			
			Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Gewichtsverlust %
Ungebl. Sulfitzellstoff [1]) nach Schwalbe (D.R.P. Nr. 303498) zermürbt .	13,22	0,25	8,27	8,15	0,12	32,2
Derselbe zermürbte Stoff nach Tollens mit Kalk behandelt	6,23	0,42	0,46	0,26	0,21	
Natronzellstoff [2]) nach Schwalbe zermürbt .	11,24	1,13	14,39	14,02	0,37	35,8
Derselbe zermürbte Zellstoff nach Tollens mit CaO gekocht	4,26	6,06	1,08	0,62	0,46	

Um die Gleichartigkeit der Reaktion bei der Kalkkochung von echten Hydrocellulosen und den aus Holzzellstoffen gewonnenen noch weiter zu erhärten, wurde versucht, aus der Kochflüssigkeit das isosaccharinsaure Calcium zu isolieren. Beim Einengen der Lösung gelang es, das isosaccharinsaure Calcium abzuscheiden, in welchem nach dem Umkrystallisieren und Auswaschen mit Alkohol und Äther der Kalkgehalt bestimmt wurde:

Gefunden: Ca 10,43 %; berechnet: Ca 10,05 %.

Zum weiteren Nachweis, daß es sich, ebenso wie Tollens bei Hydrocellulose aus Baumwolle nachgewiesen hatte, um isosaccharinsaures Calcium handelt, wurde das Salz mit Wasser und der auf den Calciumgehalt berechneten Menge Oxalsäure

[1]) Das Ausgangsmaterial ist der ungebl. Sulfitzellstoff Nr. 1 der Tabelle IV.

[2]) Das Ausgangsmaterial ist der Natronzellstoff Nr. 7 der Tabelle IV.

gekocht und das Filtrat eingedunstet. Nach mehrwöchigem Stehen erstarrte der Sirup zu einem Krystallbrei. Die Krystalle wurden auf Ton abgepreßt, aus Aceton, dann zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt unkorr. von 93°. Der Schmelzpunkt des Isosaccharins beträgt 92—95°.

Einwirkung der alkalischen Erden auf die sogenannten Cellulosedextrine der ungebleichten Holzzellstoffe.

Auch die nicht zermürbten Holzzellstoffe des Handels zeigen sämtlich einen mehr oder weniger hohen Reduktionswert und sie weichen darin noch sehr von der reinen Baumwollcellulose ab, deren korrigierte Kupferzahl nach dem vorsichtigen Reinigen durch Kochen mit Seifenlösung und Bleichen mit Hypochloritlösung von 2% Cl-Gehalt auf 0,04[1]) sinken kann. In der oben zitierten Arbeit über Celluloseschleime haben wir bereits die Anschauung dargelegt, daß man in den Holzzellstoffen einen gewissen Gehalt von Cellulosedextrinen annehmen muß, die wohl größtenteils die Ursache des hohen Reduktionsvermögens der Holzzellstoffe sind. Es sollte nun festgestellt werden, ob diese natürlichen oder durch den Kochprozeß entstandenen Cellulosedextrine ebenfalls, wie die in den eigentlichen Hydrocellulosen enthaltenen, durch eine Kalkkochung beseitigt werden können. Es ist bekannt, daß man solche Dextrine durch Ätznatron oder Soda wenigstens zum Teil herauslösen kann. So existiert ein Reinigungsverfahren für Holzzellstoffe von Opfermann[2]), bei welchem diese mit Sodalösung unter Druck gekocht werden. Schwalbe und Schulz[3]) haben Zellstoffe vor und nach der Kochung mit Sodalösung untersucht und für die korrigierte Kupferzahl folgende Werte gefunden:

---

[1]) Robinoff, Die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollcellulose. Dissertation Darmstadt 1912.

[2]) Opfermann, D.R.P. Nr. 219085 (1909).

[3]) Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten. Dissertation Darmstadt 1910.

Tabelle III (aus Schulz, a. a. O.).

Sulfitzellstoffe sämtlich ungebleicht	Korrigierte Kupferzahl vorher	Korrigierte Kupferzahl nach der Behandlung mit Soda nach Opfermann
1. Ritter-Kellner . .	1,93	0,18
2. „ „ . .	1,51	0,49
3. „ „ . .	1,94	0,28
8. Mitscherlich . .	1,83	1,11
9. „ . . .	0,96	0,68

Bei der Behandlung mit Sodalösung unter Druck wird aber auch noch der Zellstoff angegriffen, ebenso wie dies beim Kochen von Zellstoff und selbst reiner Baumwollcellulose mit Ätznatron mit und ohne Druck der Fall ist.[1]) Nachgewiesen ist oben, daß dagegen die reine Cellulose unempfindlich gegen Kalkbehandlung ist, obgleich der Kalk eine starke Wirkung auf Cellulosedextrine ausübt unter Bildung von isosaccharinsaurem Calcium und ähnlichen Stoffen. Daß der Kalk trotz seiner an und für sich nur geringen Löslichkeit eine verhältnismäßig energische Wirkung auszuüben vermag, liegt wohl daran, daß infolge der Bildung der Oxysäuren beträchtlich mehr Kalk in Lösung geht, als Wasser allein zu lösen vermag.[2])

Die von Murumow, Sack und Tollens beschriebenen Versuche wurden nun in der Art ausgeführt, daß etwa 10 g des Zellstoffes mit 2 g Kalk, der in Form von Kalkmilch zugegeben wurde, und 250 ccm Wasser gut in einem Erlenmeyer durchgeschüttelt und nach Aufsetzen eines Steigrohres 18 Stunden in gelindem Sieden erhalten wurde. Dazu wurde, um stellenweise Überhitzung auszuschalten und insbesondere auch, um eine gleichmäßige Erwärmung während der ganzen Kochung (die mit Gas bei den Gassperrstunden in der jetzigen Zeit nicht möglich gewesen wäre) zu gewährleisten, eine elektrische Heizplatte nach Schniewindt, die mit einer Asbestplatte überdeckt war, verwendet. Nach dem Erkalten wurde der Zellstoff abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und

[1]) Robinoff, Die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollcellulose. Dissertation Darmstadt 1912.

[2]) Vgl. Rinman, D.R.P. Nr. 303587 (1914).

dann zur Entfernung des Kalkes mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure einige Stunden digeriert, wieder abgesaugt und gründlich ausgewaschen.

Im Laufe der Untersuchung hat sich übrigens herausgestellt, daß eine Kalkmenge von 1 g auf 10 g Zellstoff ausreichend ist.

Vor der Kalkbehandlung war der Zellstoff in einem kleinen Holländer 10 Minuten lang mit Wasser aufgeschlagen, dann abgesaugt und getrocknet worden; er ließ sich auf diese Weise später in der Kalkmilch fein verteilen.

Nach dem Trocknen des mit Kalk behandelten Zellstoffes wurde der durch die Kalkbehandlung eingetretene Gewichtsverlust festgestellt, sodann der Wassergehalt, die Asche, die Kupferzahl und die Hydratkupferzahl in der üblichen Weise bestimmt. Dieselben Untersuchungen wurden auch an den nicht mit Kalk behandelten Zellstoffen ausgeführt. Für eine Reihe von Zellstoffen sind die so erhaltenen Zahlen vor und nach der Kalkbehandlung in der Tabelle IV auf S. 28 zusammengestellt.

Die Filtrate von mehreren Portionen des mit Kalk behandelten Sulfitzellstoffes wurden ebenfalls im Vakuum nach den Angaben von Sack, Murumow und Tollens eingedampft und ergaben ein Kalksalz, das wohl auch isosaccharinsaures Calcium ist und dessen Calciumgehalt nach Umkrystallisieren aus Wasser und Waschen mit Alkohol und Äther bestimmt wurde.

Gefunden: Ca 10,66 %; berechnet: Ca 10,05 %.

Auch hier wurde die Isosaccharinsäure durch Kochen mit der berechneten Menge Oxalsäure in Freiheit gesetzt und das aus ihr entstehende Isosaccharin erhalten. Der Sirup wurde dieses Mal mit einigen vom ersten Versuch stammenden Isosaccharinkrystallen versetzt, worauf er in wenigen Stunden erstarrte. Der Schmelzpunkt des Isosaccharins, das wie oben beschrieben gereinigt wurde, war unkorr. 92°.

Der Rückgang der Kupferzahl ist, wie aus der Tabelle IV zu ersehen ist, bei den Sulfitzellstoffen recht beträchtlich. Aber auch bei den Natronzellstoffen ist eine Abnahme der Kupferzahl zu bemerken, wenn auch im minderen Grade. Diese Beobachtung ist wohl dadurch zu erklären, daß bei der Her-

Tabelle IV.

Laufende Nr.	Zellstoff	Vor der Kalkbehandlung					Nach der Kalkbehandlung					
		Wasser %	Asche %	berechnet auf wasser- u. aschefreie Substanz: Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Wasser %	Asche %	berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz: Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Gewichtsverlust %
1	Ungebl. Sulfitzellstoff (Hochbleichfähig) .	5,73	0,51	1,56	1,42	0,14	6,63	0,09	0,59	0,24	0,35	17,8
2	Ritter-Kellner-Zellstoff, ungebleicht . . .	5,15	0,26	2,55	1,89	0,66	8,40	0,44	0,62	0,22	0,40	22,4
3	Desgleichen	5,80	0,48	2,49	1,68	0,81	5,28	0,20	0,83	0,26	0,54	25,5
4	Sulfitzellstoff aus Aspe	6,48	0,47	3,61	3,21	0,40	5,94	0,80	0,77	0,30	0,47	22,4
5	Mitscherlich (Pergamyn-) Zellstoff . .	9,14	1,10	2,20	1,84	0,36	9,88	1,29	0,42	0,0	0,45	16,6
6	Bleichbarer Mitscherlich	8,16	0,53	1,94	1,63	0,31	5,77	0,28	0,28	0,0	0,36	15,6
7	Natronzellstoff . . .	8,30	0,30	2,28	1,89	0,41	5,74	0,25	1,34	0,92	0,42	4,0
8	Desgleichen	5,25	0,70	0,76	0,31	0,45	4,68	0,52	0,66	0,22	0,44	2,0

stellung der Natronzellstoffe durch die alkalische Druckkochung die etwa vorhandenen Cellulosedextrine wenigstens zum Teil zerstört werden, da Kalk und Natron, wie oben auseinandergesetzt, in der gleichen Weise auf diese Dextrine einwirken. Das Reduktionsvermögen der Natronzellstoffe muß auch wohl noch andere Ursachen haben, als die Gegenwart von Cellulosedextrinen. Möglich wäre die Bildung von Abbauprodukten der Cellulose, die Fehlinglösung reduzieren, durch Oxydation an der Luft beim Auswaschen der Lauge nach dem alkalischen Kochprozeß. Dafür spricht die auffallende Verschiedenheit der Reduktionswerte bei Natronzellstoffen, die zum Teil sehr hoch, zum Teil sehr gering sind, wie das auch bei den beiden in der Tabelle IV angeführten Natronzellstoffen der Fall ist. In den Sulfitzellstoffen dagegen ist durch das Kochen mit verdünnter Säure eine gewisse Menge Dextrine oder Hydrocellulose entstanden. Auf diese hat der Kalk eingewirkt und das Reduktionsvermögen aufgehoben. Dies scheint besonders für Ritter-Kellner-Zellstoffe zuzutreffen, die, wie aus ihrer meist geringen Methylzahl und ihrer guten Bleichfähigkeit hervorgeht, weitgehend aufgeschlossen sein müssen. Bei anderen Sulfitzellstoffen mag aber das Reduktionsvermögen von durch schonende Kochung erhalten gebliebenen hemicellulose- bzw. gummiartigen Körpern, die von Natur aus im Holz vorkommen, herrühren. Für diese Möglichkeit spricht, daß eine gewisse Kategorie von Zellstoff mit hohem Reduktionsvermögen, die nach dem Mitscherlich-Verfahren eigens zur Pergamynfabrikation hergestellt sind, nach Schwalbe und Becker[1]) durchweg einen sehr hohen Methylgehalt aufweisen, also noch nicht so weitgehend aufgeschlossen sind.

Nicht nur bei den Kupferzahlen zeigen sich erhebliche Unterschiede bei der Einwirkung von Kalk auf Sulfit- und Natronzellstoffe, auch die Gewichtsverluste sind bei diesen Versuchen wesentlich verschieden. Während diese bei den Natronzellstoffen 2—4% betragen, bewegen sie sich bei den Sulfitzellstoffen zwischen 16 und 26%, wobei die höchsten Verluste sich bei den Ritter-Kellner-Zellstoffen finden, wie auch nach

[1]) Schwalbe u. Becker, Zur Kenntnis der Zellstoffschleime II. Z. f. angew. Chem. 33, A, 57 (1920).

dem eben Gesagten zu erwarten war. Diese Zahlenwerte sind in voller Übereinstimmung mit der oben geäußerten Vermutung, daß durch die alkalische Druckkochung bei den Natronzellstoffen die cellulosedextrinartigen Körper entfernt worden sind.

In einem gewissen Zusammenhange hiermit steht wohl auch die Beobachtung von Finkelstein[1]), der Natron- und Sulfitzellstoffe durch Kochen mit Kalk unterscheidet. Letztere ergeben beim 24stündigen Kochen mit Kalkmilch Kalksalze, die etwa 15—19% des Zellstoffes betragen, während bei ersteren nur 0,5—1,8% gefunden werden. Die bei der gummiartigen Beschaffenheit schwierige Untersuchung der Kalksalze steht noch aus; nach den oben mitgeteilten Versuchen wird isosaccharinsaures Calcium einer der Bestandteile sein.

Das Reduktionsvermögen der Sulfitzellstoffe geht bei der Kalkbehandlung durch Herauslösen der Hydrocellulose auf einen Wert zurück, der der gewöhnlichen Baumwolle gleichkommt oder noch darunter steht. Der verbleibende geringe Reduktionswert muß vielleicht anderen Inkrusten, und nicht der Hydrocellulose zugeschrieben werden.

Auch die Kupferzahl der gewöhnlichen Baumwollsorten des Handels wird durch die Kalkbehandlung noch ein wenig heruntergebracht. Es wurden z. B. 10 g einer typischen Nitrierbaumwolle in der eben beschriebenen Weise mit 2 g Kalk gekocht und ebenso weiter behandelt, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

Tabelle V.

Laufende Nr.			Wasser %	Asche %	berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz		
					Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl
9	Nitrierbaumwolle	vorher	5,83	0,27	0,58	0,28	0,30
		nachher	5,46	0,12	0,32	0,11	0,21

Der Verlust an organischer Substanz bei diesem Versuch beträgt 2,2%. Es ist also bei dieser gewöhnlichen Nitrier-

[1]) Papierfabrikant 16, 291 (1918).

baumwolle ein merkbarer Angriff erfolgt im Gegensatz zu dem Versuche mit reiner Baumwollcellulose.

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurden die Zellstoffe in Übereinstimmung mit der Vorschrift von Tollens 18 Stunden mit Kalk gekocht. Diese für technische Zwecke lange Behandlungsdauer ließ sich beträchtlich abkürzen. Schon nach 8stündigem Kochen geht das Reduktionsvermögen auf den durch 18stündige Behandlung erreichten Mittelwert zurück, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

Tabelle VI.

	Wasser %	Asche %	berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz			
			Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Gewichtsverlust %
Ungebl. Ritter-Kellner-Sulfitzellstoff Nr. 1. 8 Stunden mit Kalk behandelt	8,61	0,52	0,24	0,0	0,33	18,0
Bleichfähiger Mitscherlich-Zellstoff Nr. 6. 8 Stunden mit Kalk behandelt	5,41	0,32	0,76	0,14	0,62	14,7

Ähnlich wie Kalk wirken die anderen alkalischen Erden: Bariumoxyd und Strontiumoxyd, sowie auch Magnesia. Beim Bariumoxyd wurde folgendermaßen verfahren: Eine 1 g Kalk annähernd äquivalente Menge Bariumoxyd, nämlich etwa 3 g, in 250 ccm Wasser wurde mit 10 g des ungebleichten Sulfitzellstoffes Nr. 1 18 Stunden lang gekocht. Der Zellstoff wurde dann abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Auch hier zeigte sich eine starke Wirkung auf die Cellulosedextrine, wie aus dem Zurückgehen der Kupferzahl hervorgeht. Diese Behandlungsdauer läßt sich noch mehr abkürzen; es wurde eine Einwirkungsdauer von 8 und von 3 Stunden versucht.

Ferner wurde eine geringere Menge Bariumoxyd, nämlich etwa 0,75 g auf 10 g Zellstoff, 18 Stunden auf dieselbe Weise

angewendet. Es zeigte sich an dem Verschwinden der alkalischen Reaktion, daß in diesem Falle alles Bariumoxyd verbraucht war. Die Einwirkung ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, längst nicht so stark, als wenn Bariumoxyd oder Kalk im Überschuß angewendet werden.

Einen Anhalt, wieviel Bariumoxyd beim Kochen mit Zellstoff verbraucht wird, ergibt folgender Versuch: Beim 18stündigen Kochen von genau 10,7 g Zellstoff Nr. 1 mit 3 g Bariumoxyd war nach dem Absaugen das Filtrat noch stark alkalisch. Durch Einleiten von Kohlensäure in das heiße Filtrat fiel Barium als Carbonat aus, das abfiltriert und gewogen wurde. Das Gewicht dieses Bariumcarbonates beträgt 1,91 g, was 1,49 g BaO entspricht. Da etwa 3 g BaO angewendet waren, sind etwa 1,51 g BaO von 10,7 g Zellstoff verbraucht worden, was etwa 14,1% des angewendeten Zellstoffes entspricht. Auf dieselbe Weise wurde der Bariumoxydverbrauch bei den anderen Versuchen festgestellt. Er ist in die letzte Reihe der Tabelle VII eingetragen. Aus diesem Verbrauch an Bariumoxyd läßt sich unter Zugrundelegung des Molekulargewichtes auch der Kalkverbrauch für diesen Zellstoff annähernd errechnen. Da der BaO-Verbrauch etwa 14% beträgt, muß der CaO-Verbrauch etwa 5% sein.

Die eben beschriebenen Versuche mit Bariumoxyd sind sämtlich in der Tabelle VII zusammengestellt. Der Gewichtsverlust ist wieder auf organische Substanz berechnet.

Die Aschenzunahme nach der Barytkochung ist durch die Bildung von etwas Bariumcarbonat zu erklären.

Strontiumhydroxyd wirkt in derselben Weise, während die Einwirkung von Magnesiumoxyd bedeutend geringer ist. Reine Magnesia hat nur eine sehr schwache Wirkung, wahrscheinlich wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser. Wird diese z. B. durch Zusätze von Salzen der Alkalien erhöht, so ist die Wirkung, wenn auch nicht so tiefgreifend wie beim Kalk, doch immerhin deutlich nachzuweisen. In der Tabelle VII unter Nr. 7 sind die Analysenzahlen des ungebleichten Sulfitzellstoffes Nr. 1 angeführt, nachdem 10 g desselben mit 1 g Magnesium und 1 g Kochsalz und 250 ccm Wasser 18 Stunden gekocht waren. Die Ergebnisse des Versuches mit Strontiumoxyd sind unter Nr. 6 dieser Tabelle zu finden.

Tabelle VII.

		Wasser %	Asche %	berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz: Kupferzahl	korrig. Kupferzahl	Hydrat-Kupferzahl	Gewichtsverlust %	annähernd verbraucht BaO in % des Zellstoffes
1.	Ungebl. Sulfitzellstoff . . .	5,73	0,51	1,56	1,42	0,14	—	—
2.	jedesmal etwa 10 g desselben Zellstoffes: mit 3 g BaO gekocht .	6,80	1,66	0,37	0,0	0,40	16,0	14,1
3.	mit 0,75 g BaO 18 Stunden gekocht	7,40	1,66	1,10	0,59	0,51	14,9	—
4.	mit 3 g BaO 8 Stunden gekocht	7,21	1,50	0,40	0,08	0,32	17,0	13,4
5.	mit 3 g BaO 3 Stunden gekocht	8,45	1,15	0,56	0,12	0,44	16,2	13,7
6.	mit 2,5 g SrO und 250 ccm Wasser 18 Stunden gekocht	6,11	0,52	0,52	0,0	0,58	16,0	—
7.	mit 1 g MgO + 1 g NaCl und 250 ccm Wasser 18 Stunden gekocht .	5,86	0,73	0,77	0,22	0,55	4,6	—

Tabelle VIII.[1])

Lfd. Nr.	Zellstoff	Vor der Kalkbehandlung, berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz			Nach der Kalkbehandlung, berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz			
		Furfurol %	Pentosan %	Methylzahl ‰	Furforol %	Pentosan %	Methylzahl ‰	Gewichtsverlust %
1	Ungebl. Sulfitzellstoff, hochbleichfähig	4,08	7,00	2,44	2,51	4,33	1,82	17,8
2	Ritter-Kellner-Zellstoff, ungebleicht	3,28	5,63	2,47	2,47	4,26	1,68	26,5
3	Desgleichen	3,59	6,17	2,16	2,22	3,81	1,39	24,5
4	Sulfitzellstoff aus Aspe . .	4,73	8,10	1,28	3,52	6,04	0,65	22,4
5	Mitscherlich-(Pergamyn)-Zellstoff	4,04	6,93	7,91	2,94	5,05	7,48	16,6
6	Gut bleichbarer Mitscherlich-Zellstoff	3,12	5,57	2,38	2,20	3,79	1,58	15,6
7	Natronzellstoff	6,17	10,56	4,08	6,14	10,49	3,61	4,0
8	Desgleichen	5,13	8,80	1,97	4,97	8,53	1,99	2,0
9	Nitrierbaumwolle	0,69	1,30	1,08	0,50	0,87	0,68	2,2

[1]) Wasser und Asche vgl. Tabelle IV und V.

Einwirkung von alkalischen Erden auf Pentosan und Methyl in ungebleichten Holzzellstoffen.

Nef[1]) hat gezeigt, daß Natronlauge auch auf Pentosen so einwirkt, daß die Bildung von Saccharinsäuren und anderen Oxysäuren erfolgt. Es schien deshalb wahrscheinlich, daß auch der Kalk auf das Pentosan wirken würde, wenigstens auf zu Pentosandextrinen abgebautes Pentosan, genau wie der Kalk auf das Cellulosedextrin der Hydrocellulose einwirkt. Es wurden deshalb die sämtlichen auf ihren Reduktionswert untersuchten Zellstoffe der Tabelle IV, sowie die Nitrierbaumwolle der Tabelle V vor und nach der Behandlung mit Kalk der Furfuroldestillation nach Tollens unterworfen, wobei die alte Methode (kalte Fällung mit Phloroglucin, 18—24stündiges Stehen) angewendet und das Furfurol sowie das Pentosan mit Hilfe der Kröberschen Pentosantabelle errechnet wurde.

Es stellte sich ferner im Laufe der Untersuchungen heraus, daß der Kalk auch eine gewisse Einwirkung auf den Methylgehalt der Zellstoffe hat, weshalb die Methylzahl sowohl beim Ausgangsmaterial als auch bei den behandelten Zellstoffen nach der üblichen Methode von Benedikt und Bamberger ermittelt wurde. Die durch die 18stündige Behandlung mit Kalk bei verschiedenen Zellstoffen ermittelte Abnahme von Pentosan und Methylzahl ist aus der Tabelle S. 34 zu ersehen.

Nach 8stündigem Kochen der ungebleichten Sulfitzellstoffe Nr. 1 und Nr. 6 mit Kalk hatten Furforol- und Methylzahl folgenden Wert angenommen:

Tabelle IX.

	berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz			
	Furfurol %	Pentosan %	Methylzahl ‰	Gewichtsverlust %
Ungebl. Sulfitzellstoff (Nr. 1) 8 Stdn. mit Kalk gekocht	3,36	5,59	1,85	18,0
Gut bleichbarer Mitscherlich-Zellstoff (Nr. 6) ebenso behandelt	2,25	3,86	1,62	14,7

[1]) Nef, Ann. Chem. 357, 214 (1907); 376, 1 (1910); Chem. Centr. 1908, I, S. 236; 1910, II, S. 1365.

Dieselben Zellstoffe mit Barytwasser gekocht, ergaben die folgenden Werte:

Tabelle X.

		berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz			
		Furfurol %	Pentosan %	Methylzahl ‰	ungefährer Gewichtsverlust %
jedesmal 10 g ungebl. Sulfitzellstoff Nr. 1	mit 0,75 g BaO 18 Stunden gekocht .	3,05	4,77	2,10	14,8
	mit 3 g BaO 18 Stunden gekocht . .	2,64	4,53	1,40	16,0
	mit 3 g BaO 3 Stunden gekocht . .	2,65	4,55	1,38	16,2
	mit 2,5 g SaO und 250 ccm Wasser 18 Stdn. gekocht	2,72	4,69	1,35	16,0
	mit 1 g MgO + 1 g CaO und 250 ccm Wasser 18 Stunden gekocht . .	3,64	6,24	1,69	4,6

Die Wirkung des Strontiumhydroxyds auf Furfurol und Methylzahl wurde ebenfalls untersucht und war ähnlich der des Calcium- und Bariumoxyds. Beträchtlich schwächer wirkt die Magnesia auf den Zellstoff ein, die auch hier unter Zusatz von Natriumchlorid zur Erhöhung der Löslichkeit angewendet wurde. Die Zahlen sind ebenfalls in der Tabelle X zu finden.

Eine gewisse Einwirkung auf die Kupferzahl ist von uns[1]) auch durch einfaches 24stündiges Behandeln mit heißem Wasser festgestellt worden. Das Pentosan wird aber bei dieser Behandlung kaum angegriffen. Die absolute Menge des Pentosans, das bei den Sulfitzellstoffen durch die Kalkkochung in Lösung geht, ist natürlich wesentlich höher als die Differenz des Pentosanwertes in Prozenten des Zellstoffes und des daraus gewonnenen reineren Zellstoffes, da diese Zellstoffe selbst durch die Kalkkochung einen Gewichtsverlust erleiden. Z. B. sind in 100 g des wasser- und aschefreien Sulfitzellstoffes Nr. 1 7,00 g

[1]) Schwalbe u. Becker, Z. f. angew. Chem. 32, A, 265ff. (1919).

Pentosan. Nach der 18 stündigen Kalkbehandlung ist die Menge des Zellstoffes, da der Gewichtsverlust 17,8% beträgt, nur noch 82.2 g. Darin sind 4,33% Pentosan = 3,56 g; 3,44 g des Pentosans sind also in Lösung gegangen, das ist etwa die Hälfte der überhaupt vorhanden gewesenen 7,00 g. Dagegen beträgt der Pentosangehalt des mit Kalk behandelten Zellstoffes noch 62% desjenigen des Ausgangsmaterials.

Die Tabellen zeigen, daß man durch eine Behandlung mit alkalischen Erden den Pentosangehalt und die Methylzahl der Holzzellstoffe, soweit es sich um Sulfitzellstoffe handelt, teilweise bedeutend herunterdrücken kann. Auch bei der Baumwolle war noch eine Abnahme des Furfurols und der Methylzahl zu erzielen, beides scheint hier zu den leicht löslichen Inkrusten zu gehören, die schon durch ganz schwache Alkalien angegriffen werden.

Sehr gering ist die Abnahme des Pentosans und auch der Methylzahl bei den Natronzellstoffen. Hier ist schon alles, was durch basische Stoffe entfernt werden kann, durch das Natron beim Kochprozeß gelöst worden, was weiter oben näher ausgeführt ist.

Ein Unterschied zwischen der Wirkung des Bariumhydroxyds und des Calciumhydroxyds zeigt sich ebenso wie das oben bei der Einwirkung auf den Reduktionswert festgestellt worden ist, in der viel kürzeren Zeitdauer, die bei der Behandlung mit Bariumoxyd nötig ist. Bei längerer Einwirkung kommt auch hier der Kalk in seiner Wirkung dem Baryt gleich.

Eine weitere Abnahme des Pentosans konnte auf keine Weise erzielt werden. Wurde der Sulfitzellstoff mit Kalk in einem Autoklaven 3 Stunden unter einem Überdruck von 2 Atmosphären behandelt, so ergab das Produkt, das ebenso weiterverarbeitet wurde, wie bei den Kalkkochungen beschrieben, einen Pentosanwert von 4,99%; mit gesättigtem Barytwasser, 5 Stunden bei demselben Überdruck angewendet, wurde ein Pentosanwert von 4,96% erhalten. Es scheint der Rest des Pentosans sich aus den Zellstoffen nicht entfernen zu lassen, ohne daß die Cellulose weitgehend verändert und die Faser zerstört wird. Er ist vielleicht ebenso aufgebaut wie die Cellulose selbst, nur statt aus Hexosen, aus Pentosen zusammengesetzt, oder aber das Cellulosemolekül des

Holzes enthält einen gewissen, aber wechselnden Prozentsatz von Pentosanresten.[1]) Es würde sich also aus den Anhydriden der Glucose und einer Pentose aufbauen. Etwas Neues wäre diese Annahme insofern nicht, als schon Schulze[2]) nicht nur Hemicellulosen, sondern auch Cellulosen aufgefunden hat, die bei der Hydrolyse Mannose liefern. Es würde also die Cellulose des Holzes etwa 3—5% Pentosan im Molekül enthalten. Andernfalls wäre dieses Pentosan von derselben Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien wie die Cellulose, denn auch durch 18stündiges Kochen mit Kalk und nachheriges 3stündiges Dämpfen mit 0,5 prozent. Schwefelsäure unter einen Überdruck von 2 Atmosphären und nochmaligem Kochen mit Kalk konnte der Pentosangehalt des Sulfitzellstoffes Nr. 1 nur auf 3,61% bzw. auf 2,10% Furfurol heruntergebracht werden, obgleich die Faser schon beträchtlich zerstört war. Diesem Teil des Pentosans müßte also nach dem Vorgang von König und Rump[3]) der Name „Orthopentosan" beigelegt werden, während der durch Säure- bzw. Alkalibehandlung leicht entfernbare Teil des Pentosans zur Gruppe der Hemicellulosen gehört und „Hemipentosan" zu benennen wäre. Auch nach der Kalkbehandlung der nach Schwalbe zermürbten Holzzellstoffe, die wir zu den Hydrocellulosen gerechnet haben, und bei denen durch die Säurebehandlung 32—36% der Cellulose zu Dextrin abgebaut waren, war das Pentosan, trotzdem die Zellstoffe 32—36% ihres Gewichtes eingebüßt hatten, noch immer nicht verschwunden (Tabelle XI).

Besonders beachtenswert ist hierbei, daß der Kalk, der, wie oben gezeigt, auf den ursprünglichen Natronzellstoff nur wenig einwirken konnte, nach dessen Zermürbung eine beträchtliche Abnahme des Pentosans hervorgerufen hat, verbunden mit der erwähnten bedeutenden Gewichtsabnahme. Auch hier zeigt sich wieder die starke Wirkung einer abwechselnden Behandlung mit Alkali und Säuren.

---

[1]) Diese Ansicht ist auch schon von Schwalbe [Z. f. angew. Chem. 31, A, 50 u. 57 (1918)] u. a. geäußert worden.

[2]) Schulze, Ber. 24, 227 (1891).

[3]) König u. Rump, Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 28, 177 (1914).

Tabelle XI.

	% der wasser- und aschefreien Substanz					
	Furfurol ursprünglich	Pentosan ursprünglich	Furfurol nach Zermürbung	Pentosan nach Zermürbung	Furfurol nach Kalkkochung	Pentosan nach Kalkkochung
Natronzellstoff (lfd. Nr. 7) .	6,17	10,56	5,71	9,77	3,07	5,28
Ungebleichter Sulfitzellstoff (lfd. Nr. 1) .	4,08	7,00	4,10	7,04	2,02	3,48

Die Wirkung des Kalkes auf das Pentosan der Holzzellstoffe erklärt sich unter Berücksichtigung dieser Tatsachen wohl so, daß der Kalk nur auf den Teil des Pentosans wirkt, der durch die Säurehydrolyse bei der Kochung schon zu Dextrin abgebaut war und daß dadurch die geringe absolute Pentosanabnahme im Verhältnis zu dem beträchtlichen Gewichtsverlust des ganzen Zellstoffes (15—20%) zustande kommt.

Sogar die gewiß energische Einwirkung von siedender 6 prozent. Natronlauge, mit der Heuser und Haug[1]) Strohzellstoff behandelten, vermochten auch nach fünfmaliger Wiederholung der Einwirkung nicht den letzten Rest des Pentosans herauszuholen. Der Furfurolwert ging in keinem Fall unter 3,9—4,0% herunter. Wurde ein so mit Natronlauge ausgezogener Zellstoff noch mit Chlorwasser behandelt und dann wieder viermal mit siedender 6 prozent. Natronlauge extrahiert, so ließen sich immer noch 2,01% Furfurol abspalten. Dabei ist bei Heuser und Haug der Gewichtsverlust, der bei dieser energischen Behandlung recht beträchtlich sein muß, gar nicht angegeben. Eine vollständige Entfernung des Pentosans durch Behandlung mit Natronlauge war also auch in diesem Falle nicht möglich.

Die Abnahme des Methyls scheint auf der Alkaliwirkung der Erden zu beruhen. Bei den beiden Natronzellstoffen, deren alkalisches Lignin wohl schon durch die Natrondruckkochung entfernt ist, war die Abnahme kaum merklich. Die Methylzahl scheint am meisten bei Ritter-Kellner-Zellstoffen abzunehmen, bei denen ja auch der Gewichtsverlust am größten ist.

[1]) Heuser u. Haug, Z. f. angew. Chemie 31, 166 (1918); vgl. Haug, Dissertation Darmstadt 1916.

Einwirkung von Kalk auf Oxycellulose und gebleichte Zellstoffe.

Die schon erwähnten Arbeiten von Tollens und Schülern[1]) behandeln hauptsächlich die Einwirkung von Kalk auf Oxycellulose, die von Tollens[2]) als eine Verbindung von eigentlicher Cellulose und einem Oxydationsprodukt derselben, dem Celloxin, angesehen wird. Der Kalk soll diese Verbindung unter Zersetzung des Celloxins zu Isosaccharinsäure und anderen Stoffen lösen und die Cellulose zurücklassen. Diese Versuche haben Tollens und seine Mitarbeiter z. B. mit Oxycellulosen gemacht, die sie aus Baumwollcellulose, einerseits durch Behandeln mit Salpetersäure, andererseits durch Behandeln derselben mit Kaliumchlorat und Salzsäure hergestellt haben. Zur Ergänzung dieser Versuche haben wir die Chlorkalkoxycellulose einer näheren Untersuchung unterworfen, da diese für die Praxis eine besondere Bedeutung besitzt.

Die Arbeitsweise zur Darstellung dieser Oxycellulose war folgende: 100 g Nitrierbaumwolle wurden mit Chlorkalklösung (30 g wirksames Chlor im Liter) übergossen und 1 Stunde stehen gelassen. Nach schwachem Absaugen wurde an der Luft getrocknet, sodann mit etwa 1 prozent. Salzsäure das an der Luft gebildete Calciumcarbonat entfernt und diese Behandlung mit Chlorkalklösung und verdünnter Salzsäure viermal wiederholt, bis die Baumwolle nach dem Trocknen vollkommen zerreiblich geworden war. Nach dem letzten Digerieren mit der verdünnten Salzsäure wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann mit Alkohol und endlich mit Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug etwa 75%.

Diese Oxycellulose spaltete nur 0,28% Furfurol ab, beträchtlich weniger als das Ausgangsmaterial mit 0,69%. Das Furfurol des Ausgangsmaterials wird wohl aus leicht löslichen Inkrusten bestanden haben, die durch die Behandlung mit Chlorkalk und später mit Salzsäure in Lösung gegangen sind.

---

[1]) v. Faber u. Tollens, Ber. 32, 2589 (1899); Sack, Murumow u. Tollens, Ber. 34, 1427 (1901).

[2]) Tollens, Ber. 34, 1434 (1901).

Diese Feststellung steht im Einklang mit Befunden von Schwalbe und Johnsen.[1]) Im Widerspruch steht sie mit der von Cross, Bevan und Beadle[2]) ausgesprochenen Ansicht, die in der Literatur immer wieder zu finden ist, daß Oxycellulose als solche Furfurol abspaltet, welches nicht vom Pentosan herstammt. Es scheint sich damit, wie König und

Tabelle XII.

		Ausbeute %	Furfurol[3]) in der Oxycellulose %	Furfurol[3]) im Ausgangsmaterial %
Versuche von König u. Hühn (a. a. O.)	Oxycellulose nach Vignon (Kaliumchlorat und Salzsäure) aus Baumwolle	73,00	0,90	1,04
	Oxycellulose nach Vignon (Kaliumchlorat und Salzsäure) aus Hanf	70,00	1,15	2,47
	Oxycellulose durch 72 stündiges Behandeln von Baumwolle im Ozonstrom	100,94	0,83	1,04
	Oxycellulosen nach Vignon I. 4 g Baumwolle, 6 g $K_2Cr_2O_7$, 8 g H_2SO_4	90,78	2,51	1,04
	Kaliumchromat und Schwefelsäure II. 4 g Baumwolle, 12 g $K_2Cr_2O_7$, 16 g H_2SO_4	72,60	2,78	1,04
	III. 4 g Baumwolle, 18 g $K_2Cr_2O_7$, 24 g H_2SO_4	53,41	3,31	1,04
	Oxycellulose aus Baumwolle mit Chlorkalk (Versuch von Schwalbe und Johnsen)	—	1,09	0,43[4])
	Oxycellulose aus Baumwolle mit Chlorkalk (eigener Versuch)	75,0	0,26	0,69

[1]) Schwalbe, Z. f. angew. Chemie 31, A, 50 u. 57 (1918).

[2]) Cross, Bevan u. Beadle, Ber. 26, 2520 (1893).

[3]) Bei Hühn (a. a. O.) sind die Werte für Pentosan angegeben, in der obigen Tabelle aber auf Furfurol umgerechnet, wofür der Tollenssche Faktor der Umrechnung von Furfurol auf Pentosan = 1,88 (vgl. J. König, Untersuchung landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, Berlin 1911, S. 288) benutzt wurde.

[4]) Durchschnittswert von 2 Nitrierbaumwollen.

Hühn[1]) vermuten, so zu verhalten, daß die vermehrte Furfurolabspaltung für Oxycellulosen bestimmter Herstellungsweise zutrifft, für andere Oxycellulosen jedoch nicht. Es seien einige Zahlen für Furfurol von verschiedenen Oxycellulosen und deren Ausgangsmaterialien nach der Literatur in Tabelle XII zusammengestellt.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß nur die Oxycellulose, die hergestellt ist durch scharfe Oxydation mit Chromsäure, Furfurol abspaltet, welches nicht vom Pentosan herstammt bzw. durch Zersetzung der Hexosen entstanden ist, und daß die verallgemeinernden Angaben in der Literatur, Oxycellulose spalte immer Furfurol in größerer Menge ab, nicht berechtigt sind.

Die Chlorkalkoxycellulose wurde ebenfalls mit Kalk behandelt, und zwar wurde der Versuch mit 11 g Oxycellulose und 5,5 g Kalk ausgeführt, genau wie bei der Hydrocellulose beschrieben. Die Zahlen vor und nach der Kalkbehandlung sind in nachfolgender Tabelle niedergelegt:

Tabelle XIII.

	Wasser %	Asche %	für wasser- und aschefreie Substanz		
			Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl
Chlorkalkoxycellulose	6,21	0,26	11,58	10,99	0,59
Rückstand von der Kalkbehandlung	4,57	0,81	0,64	0,16	0,48

Der Gewichtsverlust an organischer Substanz bei der Kalkbehandlung betrug 40,3%.

Der Kalk hat also auf die Oxycellulose in gleicher Weise eingewirkt wie auf die Hydrocellulose. Er hat einen Teil der Oxycellulose in Lösung gebracht unter Bildung eines Kalksalzes, das mit isosaccharinsaurem Calcium identisch ist und

[1]) F. Hühn, Bestimmung der Cellulose in Holz und Gespinstfasern. Dissertation Münster 1911.

den Kalksalzen anderer organischer Säuren und unter Zurücklassung von fast reduktionsloser reiner Cellulose. Nur war der Gewichtsverlust bei der Oxycellulose größer als bei den meisten untersuchten Hydrocellulosen.

Das aus der Ablauge beim Eindunsten auskrystallisierte isosaccharinsaure Calcium wurde durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und auf seinen Calciumgehalt untersucht.

Gefunden: Ca 10,39%; berechnet: Ca 10,05%.

Interessant ist nun, festzustellen, ob zwischen dem Verhalten der Oxycellulose und dem der Hydrocellulose ein Unterschied besteht. Wie Tollens und seine Mitarbeiter gefunden haben, verläuft die Reaktion bei Oxycellulose sowie bei Hydrocellulose gleich. Auch hier ist das festgestellt worden. In der folgenden Tabelle sollen nun auch die Gewichtsverluste der einzelnen Versuche nebeneinandergestellt werden, die den vorhandenen Mengen an Abbauprodukten entsprechen, wodurch sich ergibt, daß auch darin absolut kein Unterschied zwischen Hydro- und Oxycellulose gemacht werden darf. Tollens und seine Mitarbeiter haben die Ausbeute nur bei ihren Versuchen mit Oxycellulose festgestellt, auch diese Zahlen seien angeführt:

Tabelle XIV.

Oxycellulose	Gewichtsverlust %	Hydrocellulose	Gewichtsverlust %
Aus Baumwolle mit Salpetersäure (v. Faber und Tollens) . . .	19,1	Aus Baumwolle nach Girard (eigener Versuch)	37,0
Aus Baumwolle mit chlors. Kalium und Salpetersäure (Muru mow, Sack u. Tollens)	21,7	Aus Baumwolle nach Lederer (eigener Versuch)	23,7
Aus Baumwolle mit Chlorkalk (eigener Versuch)	40,3	Aus Natronzellstoff durch Zermürbung mit Salzsäure (eigener Versuch)	35,8
		Aus Sulfitzellstoff durch Zermürbung mit Salzsäure (eigener Versuch)	32,2

Bei unserem Versuch mit der Chlorkalkoxycellulose war also ein bedeutend höherer Gewichtsverlust zu verzeichnen,

als bei den Tollensschen Versuchen mit Chlorat- und Salpetersäure-Oxycellulosen. Bei der Hydrocellulose liegen die von uns festgestellten Gewichtsverluste, die von Sack, Murumow und Tollens nicht angegeben werden, zwischen den für Oxycellulosen gefundenen, und scheinen in einer gewissen, wenn auch rohen Beziehung zu dem Reduktionsvermögen zu stehen.

Um eine chemische Verbindung der Cellulose mit dem Celloxin wird es sich auch bei der Oxycellulose kaum handeln können wegen der Verschiedenheit der Eigenschaften der Oxycellulosen, z. B. der verschiedenen Mengen, die Kalk löst und der durchaus verschiedenen Reduktionswerte, die z. B. zwischen 5 und 26 schwanken können.[1]) Es wird sich ähnlich wie bei der Hydrocellulose um ein Gemenge von reiner Cellulose und oxydierten Abkömmlingen derselben handeln. Wie bei der Hydrocellulose sprechen dafür auch hier die so verschiedenen Ergebnisse der Elementaranalyse, die zwar zahlreich in der Literatur zu finden, bei beiden Körpern aber immer wieder versagt hat.

Abbauprodukte sowohl nach Art der in der Hydrocellulose (durch den Kochprozeß) als auch der in der Oxycellulose (durch die Bleiche mit Chlorkalk) vorkommenden sind auch in den gebleichten Zellstoffen als Verunreinigungen vorhanden. Da diese Zellstoffe an und für sich schon sehr rein sind infolge der Wegoxydation des Lignins und anderer Inkrusten, und die erwähnten durch Hydrolyse bzw. Oxydation entstandenen Abbauprodukte durch die Kochung mit Kalk leicht entfernt werden können, wurden auch gebleichte Zellstoffe mit Kalk behandelt, um Zellstoffe zu erhalten, die reiner Cellulose möglichst nahe kommen. Die Ergebnisse der Analyse einiger auf diese Weise erhaltener Zellstoffe sind in der Tabelle XV auf S. 45 angegeben; wobei zum Vergleich jedesmal die Ursprungszellstoffe vorangestellt worden sind.

Die Einwirkung des Kalkes auf diese gebleichten Zellstoffe ist also ebenso verlaufen, wie die auf ungebleichte Zellstoffe. Besonders bemerkenswert ist die verhältnismäßig sehr starke Abnahme der sowieso schon geringen Methylzahl, die dem bei Baumwolle gefundenen Methylgehalt gleichkommt oder

---

[1]) Vgl. Piest, Z. f. angew. Chem. 23, 1009 (1910).

Tabelle XV.

Laufende Nr.		Wasser %	Asche %	berechnet auf wasser- und aschefreie Substanz						
				Kupferzahl	Korrig. Kupferzahl	Hydratkupferzahl	Furfurol %	Pentosan %	Methylzahl ‰	Gewichtsverlust %
10	Gebl. Ritter-Kellner-Zellstoff	7,84	0,67	3,35	3,02	0,33	3,22	5,53	1,10	—
	Derselbe 18 Stdn. mit Kalk behandelt .	5,05	0,58	0,42	0,25	0,17	2,54	4,38	0,32	21,4
11	Gebl. Ritter-Kellner-Zellstoff	6,77	0,41	3,17	2,53	0,64	2,44	3,88	1,37	—
	Derselbe 18 Stdn. mit Kalk behandelt .	4,85	0,14	0,48	0,0	0,81	1,93	1,58	0,66	19,6
12	Gebl. Ritter-Kellner-Zellstoff	5,90	0,55	3,20	2,56	0,64	2,21	3,72	1,16	—
	Derselbe 8 Stdn. mit Kalk behandelt .	4,50	0,20	0,64	0,10	0,54	2,55	4,39	0,38	20,2

noch darunter steht. Es scheint die Bleichlösung einen großen Teil des noch vorhandenen gewesenen Lignins durch Oxydation ähnlich wie die Cellulose kalklöslich gemacht zu haben.

Bei der vorstehenden Arbeit wurden wir im analytischen Teil in dankenswerter Weise von den Damen Baermann, Bornefeld, Richter und Schoenwald unterstützt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Hydro- und Oxycellulosen sind Gemenge von Cellulosen und Celluloseabbauprodukten.

Bei Hydrocellulosen sowohl aus Baumwolle als auch aus Holzzellstoffen sind die Abbauprodukte, in diesem Falle sogenannte Cellulosedextrine, in Mengen von etwa 24—36% vorhanden.

Chlorkalkoxycellulose besteht aus ungefähr 60% eigentlicher Cellulose und 40% voraussichtlich oxydierter Abbauprodukte.

Sulfitholzzellstoffe enthalten entweder von Natur oder durch das Kochverfahren Cellulosedextrine, die durch Kochen mit Kalk entfernt werden können.

Bei allen Sulfitzellstoffen, Hydro- und Oxycellulosen stellt der Rückstand der Kalkkochung eine nahezu reduktionslose Celluloseart dar.

Die Sulfitholzzellstoffe verlieren bei der Kalkkochung bis zu 50% ihres Pentosangehaltes und auch ihre Methylzahl geht teilweise bedeutend zurück. Der Rückstand enthält demnach immer noch Pentosan, jedoch in äußerst fester Bindung.

Bei Natronholzzellstoffen kann durch die Kalkbehandlung nur verhältnismäßig wenig gelöst werden, da etwa vorhandene Cellulosedextrine schon durch die alkalische Kochung entfernt sind.

Die vorstehend beschriebene Einwirkung der alkalischen Erden und vorzüglich des Kalkes auf Zellstoffe scheint eine hervorragende technische Bedeutung zu haben. Es ist bekannt, daß die durch Hydrolyse bzw. Oxydation entstandenen Abbauprodukte der Cellulose in den Holzzellstoffen bei deren Nitrierung und bei der Herstellung der Viskose einen ungünstigen Einfluß ausüben. Nachgewiesenermaßen verringert

die Anwesenheit von Oxy- und Hydrocellulosen die Beständigkeit der Nitrocellulosen; bei der Kunstseide wird durch die Gegenwart der genannten Stoffe die Viskosität der fertigen Celluloselösung ungünstig beeinflußt. Durch die einfache und billige Kochung mit Kalk gelingt es, die genannten Abbauprodukte ohne Schädigung der widerstandsfähigen eigentlichen Cellulose zu entfernen und so die Zellstoffe der Baumwolle ähnlich zu machen, welche selbst fast frei von diesen das Reduktionsvermögen hervorrufenden Stoffen ist, und auch bei ihrer Reinigung nicht so scharfen chemischen Eingriffen unterworfen wird, wie die Holzzellstoffe. Gleichzeitig ruft auch die Kalkbehandlung eine unter Umständen erhebliche Abnahme des Pentosans und der Ligninreste hervor.

Besonders reine Zellstoffe, die ihrer chemischen Analyse nach der Baumwolle ziemlich nahe kommen, werden durch die Kalkbehandlung von gebleichten Sulfitzellstoffen erhalten.

Erwähnenswert ist, daß die durch Kalkkochung der Zellstoffe erhaltenen Erzeugnisse großenteils wolliges Aussehen und wolligen Griff aufweisen, und in Papierform ein höheres als nicht mit Kalk gekochtes Saugvermögen zeigen. Voraussichtlich sind es Veränderungen der Oberfläche, die den wollartigen Griff bedingen, für welche Anschauung die mikroskopische Untersuchung Anhaltspunkte bietet.

Die hier beschriebene Arbeitsweise hat für die Technik in mannigfacher Weise eine Ausarbeitung erfahren; die Verfahren wurden von den Verfassern zum Patent angemeldet.

Bemerkung zur Personalnotiz in dem Aufsatze „Zur Geschichte des Zeiseschen Merkaptans und seines Namens“ von Paul Diergart[1]);

von

O. Zeise.

(Eingegangen am 4. Februar 1920.)

Der dänische Chemiker William Christopher Zeise ist mit der schlesw.-holst. Familie Zeise verwandt, indessen nicht aus ihr entsprossen; die dänische Familie bildet den Stamm und die schlesw.-holst. einen Ast dieses Stammes.

Das von Herrn Diergart seiner Arbeit beigegebene, durch meine Bemühungen in Kopenhagen ihm zugekommene Bildnis von W. Chr. Z. stellt zweifellos diesen dar, denn beim ersten Anblick trat mir nicht nur das Original, das erwähnte Ölporträt, das ich vor vielen Jahren bei meinen Verwandten in Kopenhagen sah, sondern auch ein früher gesehenes Daguerrotyp von W. Chr. Z. deutlich wieder in Erinnerung. Die Familie Zeise ist deutscher Abstammung und im damaligen Fürstentum Brieg in Schlesien begütert gewesen. Der Ur-Urgroßvater des Chemikers W. Chr. Z. wanderte im Jahre 1651 nach Kopenhagen aus, woselbst er und Glieder von zwei weiteren Generationen als Goldschläger lebten. Diese Daten entnehme ich dem von meinem Großvater verfaßten Stammbaum unserer Familie, und sie finden sich auch in dem Werke von Fr. J. Meier „Efterretninger om Billedhuggeren Johannes Wiedewelt og om Kunstakademiet paa hans Tid“, Kopenhagen, C. A. Reitzel, 1877, in dem auf S. 257 und 258 die Stammbäume der durch Heirat verbundenen Familien Wiedewelt und Zeise abgedruckt sind. Die dänische Familie Zeise ist seit zwei Jahrzehnten ausgestorben.

[1]) Dies. Journ. [2] **99**, 291 u. 292 (1919).

Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München.

Über Beziehungen zwischen krystallographischen Erscheinungen und Konstitutionsfragen einiger organischer Verbindungen;

von

A. Schleicher.

(Eingegangen am 22. Januar 1920.)

Seit den Arbeiten von Laue und W. L. und W. H. Bragg über den atomaren Aufbau der Krystalle haben nicht nur die Raumgittertheorie der Krystalle, sondern überhaupt krystallographische Fragen für die Konstitutionsfragen chemischer Verbindungen an Bedeutung zugenommen. Die Röntgenspektroskopie des Diamants führt zu Vorstellungen, die van't Hoff und Le Bels Theorie vom Kohlenstofftetraeder bestätigen und neuerdings versucht P. Pfeiffer mit Erfolg eine Gedankenbrücke zu schlagen zwischen dem Krystallaufbau und den von A. Werner aufgestellten Sätzen der Koordinationslehre.[1])

Weit innigere Beziehungen zwischen Konstitutionsfragen und den krystallographischen Gesetzen lassen sich nun auch ohne Anlehnung an spektroskopische Beobachtungen gewinnen aus der Betrachtung einer einfachen Parallele zwischen Erscheinungen aus beiden Wissensgebieten. Sie eröffnet die Möglichkeit, die konstitutionellen Eigenschaften chemischer Verbindungen in einer nach Flächenlage und Symmetriegrad wohl definierten Krystallform darzustellen und auch umgekehrt aus dem gut durchgearbeiteten Gebiet der physikalischen Kry-

[1]) Z für anorg. u. allgem. Chem. 92, 376 (1915); 97, 161 (1916) u. 105, 26 (1918).

stallographie Rückschlüsse zu ziehen auf bis jetzt unerklärte Konstitutionen. Die moderne Stereochemie ist so von Begriffen der Krystallographie durchsetzt, daß man sich wundern muß, warum noch niemand auf den Gedanken gekommen ist, diese systematisch in ihr zu suchen und auszubauen. Seit Pasteurs Unterscheidung zwischen Molekülen, die mit ihrem Spiegelbild deckbar und solchen, die nicht deckbar sind, gehören Symmetrieachse und -ebene zum geistigen Inventar des Stereochemikers. Daß aber die Kohlenwasserstoffe als Zwillinge des Äthans aufgefaßt werden können, daß sie wie der Kalkspat nach bestimmten Gesetzen als polysynthetische und als zyklische Viellinge aufgebaut sind und daß es endlich auch wichtige Kohlenwasserstoffe, wie das Benzol, gibt, die wie die mimetischen Krystalle Eigenschaften aufweisen, welche ihrem eigentlichen Symmetriegrad nicht entsprechen, hat Verfasser vor wenigen Jahren aus jener Parallele zwischen Kalkspatvielling und Äthanhomologen darzulegen versucht.[1]) Sie ist kurz folgende: Der Kalkspatvielling setzt sich zusammen aus den zwei trigonalen Pyramiden seines Grundrhomboeders und einer Schar zwischengelagerter Zwillingslamellen und ein Vertreter gesättigter Homologen des Äthans aus zwei — einer anfangs- und einer endständigen — Methylgruppe und n-Methylengruppen. Hieraus ergibt sich für das Äthan der Aufbau nach einem Rhomboeder, das man sich auch entstanden denken kann aus zwei Kohlenstofftetraedern, deren sechs Wasserstoffatome zu Flächen ausgedehnt wurden.

Diese Annahme des Äthanrhomboeders erfordert eine Erhärtung, welche sowohl in die Breite, als auch in die Tiefe gegeben werden kann. Mit Bezug auf erstere kann zunächst auf die erwähnte Broschüre verwiesen werden, in bezug auf letztere aber soll im folgenden gezeigt werden, daß die Annahme einer rhomboedrischen Konstitution des Äthans den Tatsachen bei den symmetrisch substituierten Äthanderivaten in ebenbürtiger Weise gerecht wird, wie die Tetraederhypothese und, daß auch hier wieder die Krystallographie als zuverlässige Führerin gelten kann.

---

[1]) Formale Stereochemie einiger wichtiger Kohlenwasserstoffe. R. Oldenbourg, Berlin und München 1917.

Das Äthanrhomboeder erfordert zunächst, daß man in seinen Flächen nicht, wie angedeutet, Massenpunkte sieht, sondern wie in jeder Krystallfläche Kräfte und, da sechs gleichwertige Bindungen zu vergleichen sind, so entspricht jede Fläche einer Bindung C—H.

Die besondere Anordnung dieser sechs Bindungen nach Art der Rhomboederflächen bedingt aber bei Ersatz je einer Bindung der beiden Molekülhälften durch andere, also etwa für das $CH_2Cl—CH_2Cl$ zwei Isomere, von denen beim einen die beiden Bindungen C—Cl diametral, beim anderen benachbart zueinander sind. Solche werden aber in keinem Falle beobachtet. Wie bekannt, ist diese auch für die Tetraederhypothese bestehende Schwierigkeit von van't Hoff und J. Wislicenus durch das Prinzip der freien Drehbarkeit überwunden worden. Nach ihm besteht erstens eine Drehachse in der Bindung C—C, um die sich beide Tetraeder frei drehen können und zweitens findet eine gegenseitige Wirkung der einzelnen Komponenten aufeinander statt, so daß eine bestimmte Stellung der beiden Tetraeder als „bevorzugte Konfiguration" resultiert.[1]) Sind endlich alle drei Komponenten verschieden, so treten bekanntlich, je nach Anordnung und und Kombination, optisch aktive oder inaktive Isomere, wie z. B. die Weinsäuren und Traubensäure auf.

Für beide Momente, die Drehachse wie auch die innere Wirkung der Komponenten aufeinander, gibt es nun einen formalen Ausdruck. Während die Achse der freien Drehbarkeit im Rhomboeder als trigonale Symmetrieachse wiederkehrt, offenbart sich die innere Wirkung der Komponenten als jenes Symmetrieelement, durch welches aus einer oberen Fläche eine untere wird. Bekanntlich kann dies entweder durch eine Symmetrieebene oder durch eine zweizählige Symmetrieachse oder durch eine Kombination beider, eine Drehspiegelung, erfolgen. Für das Äthan wurde die letztere angenommen[2]), da sie die Gleichheit der oberen und unteren Bindungen in jeder gewünschten Weise zum Ausdruck bringt (Fig. 1).[3]) Sie kommt

[1]) van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume. II. Aufl., 1894, S. 36.

[2]) A. a. O. S. 4.

[3]) Figuren 1 bis 3 nach P. v. Groth, Physikal. Krystallographie.

folglich für seine Substitutionsprodukte nicht in Frage, so daß für diese nur noch die beiden anderen zu diskutieren sind.

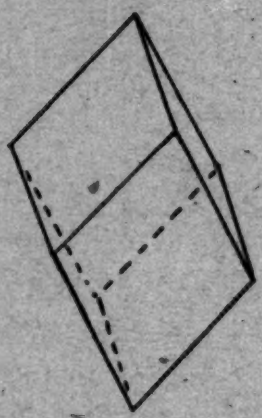


Fig. 1.

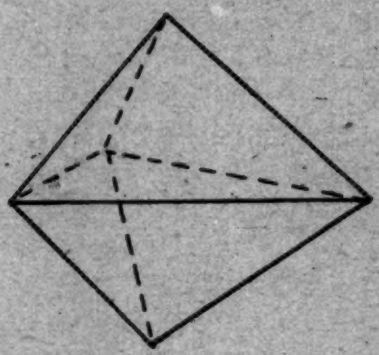


Fig. 2.

Die zur trigonalen Achse senkrechte Symmetrieebene orientiert eine obere Fläche eindeutig zu einer unteren und erzeugt die trigonale Bipyramide (Fig. 2), während die drei

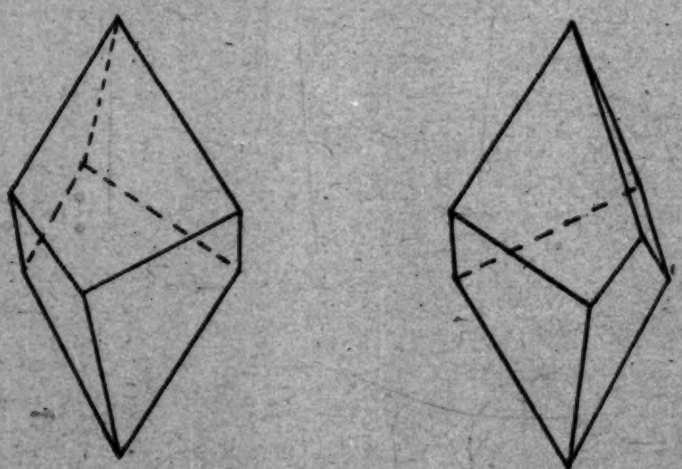


Fig. 3.

zweizähligen Achsen, welche zur trigonalen senkrecht stehen, je nach Lage der Fläche, ein Rhomboeder, eine Bipyramide und zwei enantiomorphe Trapezoeder hervorrufen (Fig. 3).

Folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick:

Symm.-Klasse	Symm.-Elemente	Fläche 1. Art	Fläche 2. Art	Fläche 3. Art
rhombo-edrische	trig. Achse mit Drehspiegelung	Rhomboeder	Rhomboeder	Rhomboeder
bipyra-midale	trig. Achse mit Symmetrieebene	Bipyramide	Bipyramide	Bipyramide
trapezo-edrische	trig. Achse mit 3 zweizähligen Achsen	Rhomboeder	Bipyramide	Trapezoeder

Die erste Kolumne zeigt die Klasse im Krystallsystem, die zweite die Symmetrieelemente und die dritte bis fünfte die Formen, welche aus den drei krystallographisch unterschiedenen Flächenarten unter Anwendung der Symmetrieelemente hervorgehen. Wie man sieht, ist durch den Symmetriegrad allein die äußere Form nicht bedingt, sondern erst dann, wenn auch die Fläche ihrer Lage nach bestimmt ist. Dies geschieht krystallographisch bekanntlich durch Beziehung auf ein hypothetisches Achsenkreuz, und unterscheiden sich die drei Arten darin, ob sie diese Achsen in gleichen oder untereinander verschiedenen Abständen vom gemeinsamen Schnittpunkt schneiden.

Eine ähnliche Abstufung liegt nun aber auch bei den einzelnen Gruppen des Äthans und seinen symmetrischen Substitutionsprodukten vor, dem CH_3, CH_2R, $CHRR'$ oder allgemeiner CX_3, CX_2Y und $CXYZ$. Es liegt der Gedanke nahe, sie in dieser Reihenfolge durch Flächen erster bis dritter Art darzustellen, und es läßt sich zeigen, daß dies in der Tat möglich ist, da sich nämlich die konstitutionellen Eigenschaften aller Verbindungen vom Typus des CXYZ—CXYZ, also etwa der Weinsäure, nur durch die Formen der trapezoedrischen Klasse, im besonderen nur durch die Trapezoeder, darstellen lassen. Diese Klasse entbehrt jeglicher Symmetrieebenen und somit besitzen ihre Formen mit optischer Aktivität verbundene Enantiomorphie. Diese tritt jedoch nur an der Form des Trapezoeders auf, so daß sich rechte und linke unterscheiden lassen. Das Rhomboeder besitzt keine Enantiomorphie und von der Bipyramide lassen sich spiegelbildliche Formen nur

in Kombination mit dem Trapezoeder unterscheiden, wie es das Studium des Quarzes lehrt. Ebenso besitzt auch das Molekül der genannten chemischen Verbindungen nach Pasteurs grundlegender Hypothese mit Enantiomorphie verbundene optische Aktivität, die mit der Asymmetrie des Moleküls verschwindet. Die optisch aktiven Verbindungen lassen sich also von allen neun oben zusammengestellten Formen nur durch die Trapezoeder darstellen. Der Symmetriegrad desselben entspricht auch durchaus dem jener Moleküle. Eine zweizählige Achse verbindet eine obere mit einer unteren Gruppe. Das gilt auch dann, wenn man sie in ihre einzelnen Komponenten zerlegt; einem oberen X entspricht ein unteres, einem oberen Y ein unteres usf. Die Fläche des Trapezoeders ist eine solche dritter Art, die, auf ein Achsenkreuz bezogen, alle drei Achsen in ungleichen Abständen schneidet, wie auch alle drei Bindungen untereinander verschieden sind.

Erteilt man also den Achsen die Bedeutung von Bindungen, welche vom gemeinsamen Schnittpunkt aus nach beiden Richtungen abgetragen sind, so repräsentieren die Flächen, welche diese Achsen in gleichen oder ungleichen Abständen schneiden, jene Gruppen von Bindungen, wie sie hier behandelt werden.

Für die Verbindungen vom Typus des $CX_2Y—CX_2Y$ bleibt dann als das die beiden Gruppen verbindende Symmetrieelement die einfache Symmetrieebene übrig, die in völliger Eindeutigkeit die obere Gruppe zur unteren ordnet und so auch der Eindeutigkeit der Beziehungen Ausdruck gibt, wie sie bisher durch die „innere Attraktion“ der Komponenten, durch die „begünstigste Konfiguration“ bezeichnet wurde. Der etwas höhere Symmetriegrad der Gruppe CX_2Y kommt in der Flächenlage als einer solchen zweiter Art zum Ausdruck. Das allgemeine Symbol für die Verbindungen $CX_2Y—CX_2Y$ ist also eine Bipyramide zweiter Art.[1])

So bleibt für das Äthan oder allgemeiner für alle $CX_3–CX_3$ als Flächenlage eine solche erster Art übrig. Von allen diesen gehört speziell dem Äthan die des primären positiven Rhom-

[1]) Ob hier, wie im Falle des Rhomboeders und Trapezoeders, ein Millersches Achsenkreuz zu wählen ist, bleibt zunächst offen.

boeders erster Art, denn nur ein solches wird der Forderung gerecht, daß eine jede Fläche nur eine Bindung C—H und nicht den Bindungskomplex CH_3 zum Ausdruck bringt, wie es die Ableitung der Homologen, der ungesättigten, der cyklischen Kohlenwasserstoffe und die Stabilitätsverhältnisse erfordern. Die Methylengruppe, welche für die gesättigten normalen Kohlenwasserstoffe die wichtige Rolle der Zwillingsebene und des Zwillingsgesetzes spielt, wird dann repräsentiert durch das primäre negative Rhomboeder erster Art, nach dessen Fläche die Zwillingsbildung erfolgt.

Mit der Beziehung der Flächen auf ein Achsenkreuz, unter deren Übertragung auf das chemische Molekül, erwächst für dieses eine Folgerung, deren Wichtigkeit die eines Grundgesetzes ist. Die Krystallflächen unterliegen bekanntlich dem Gesetz der rationalen Achsenabschnitte. Ein solches aber würde für das chemische Molekül nichts geringeres bedeuten, als daß auch die auf die Achsen übertragenen Bindungen ganzzahlige Multipla einer häufigst auftretenden, einfachsten, primären sind. Spricht man den Achsen wie den Flächen die Bedeutung von Kräften zu, und faßt obige Übertragung allgemeiner, so bedeutet sie nichts anderes, als was moderne Forschungen die stufen- oder quantenweise Änderung der Energie nennen. Sie ist bisher noch nicht auf chemische Konstitutionsfragen angewandt worden, doch läßt sich, wie später ausgeführt werden soll, leicht zeigen, daß sie gerade durch Konstitutionsprobleme eine Bestätigung erfahren kann.

Mit den beiden optisch aktiven Weinsäuren, die hier ausdrücklich nur als Schulbeispiel Verwendung finden sollen, ist bekanntlich deren Isomeriefall nicht erschöpft. Durch Racemisierung oder Vereinigung gleicher Teile der optischen Antipoden entsteht Traubensäure. Neben dieser optisch inaktiven, spaltbaren Form ist als Mesoform auch ein inaktives, nicht spaltbares Isomeres bekannt. Für diese beiden Formen gibt es augenfällige krystallographische Analoga. Aus der Vereinigung zweier enantiomorpher Trapezoeder erscheint als Kombination ein höher symmetrisches, trigonales Skalenoeder, das zwar nicht mehr enantiomorph und nicht mehr optisch aktiv ist, seinen scheinbaren Symmetriegrad jedoch bei Anwendung geeigneter Methoden zu erkennen gibt. Das wahre Skalenoeder

verdankt seine optische Inaktivität und Einheitlichkeit einer Symmetriebene, welche innerhalb seiner Achsen verläuft. Diese kann man ohne Bedenken auch auf die Bausteine des Moleküls übertragen, denn die Spaltung von Racematen ist außer der chemischen Verwandtschaft eine Frage der Konfiguration. Sie erfolgt nicht, wenn nicht „Schloß und Schlüssel" den gleichen Symmetriegrad besitzen.

Als Nächstes sollen jedoch die Fälle behandelt werden, in denen die freie Drehbarkeit eine Einschränkung erfährt.

Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München.

Die beschränkte „freie Drehbarkeit" vom symmetrietheoretischen Standpunkt;

von

A. Schleicher.

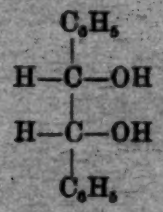
(Eingegangen am 24. Februar 1920.)

In der vorstehenden Abhandlung[1]) wurde gezeigt, daß die „freie Drehbarkeit" der Molekülhälften zweier einfach gebundener Kohlenstoffatome formal durch zwei Symmetrieelemente ihren besten Ausdruck findet. Immer ist es eine dreizählige Drehachse — in der Richtung der Bindung C—C gelegen —, welche die freie Drehbarkeit bedingt. Je nach Gleichheit oder Ungleichheit der übrigen Komponenten des im ganzen symmetrischen Moleküls verbinden sich mit ihr und senkrecht zu ihr eine Ebene der zusammengesetzten, der einfachen Symmetrie oder drei zweizählige Nebenachsen. Das Äthan z. B. besitzt Symmetrie nach der dreizähligen Achse und dazu senkrechten Ebene der zusammengesetzten Symmetrie (Drehspiegelung), denn nur diese bringt zum Ausdruck, daß zwischen den einzelnen Wasserstoffatomen der beiden Molekülhälften keinerlei direkte Beziehungen bestehen, daß es also nur ein Äthan gibt. Das symmetrische Dichloräthan besitzt eine einfache Ebene der Symmetrie senkrecht zur trigonalen Achse, durch welche die unmittelbare und eindeutige Beziehung zwischen den beiden Molekülhälften zum Ausdruck kommt. Verbindungen endlich mit zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen besitzen drei zweizählige Drehachsen, durch welche nicht nur die

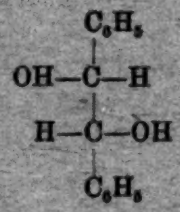
[1]) Dies. Journ. [2] 100, 49 (1920).

einzelnen Komponenten der beiden Molekülhälften in bestimmter Weise einander zugeordnet werden, sondern auch die Möglichkeit gegeben wird, die optischen Antipoden formal durch enantiomorphe Formen auszudrücken.

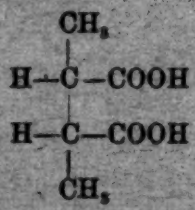
Nun sind Fälle bekannt, in welchen die freie Drehbarkeit verschwindet und wo dann infolge der Ungleichheit der Komponenten Isomere auftreten. So gibt es zwei Hydrobenzoine[1]), von der Formel

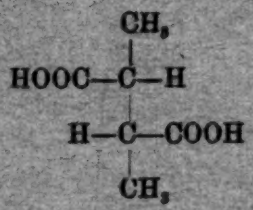


und



Ersteres wird als das zwischenmolekular inaktive, maleinoide, letzteres als das innermolekular inaktive, fumaroide bezeichnet. Hier bedingt also die Stellung der Komponenten H und OH die Isomerie. Das gleiche gilt auch für die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, wie die Formelbilder zeigen:





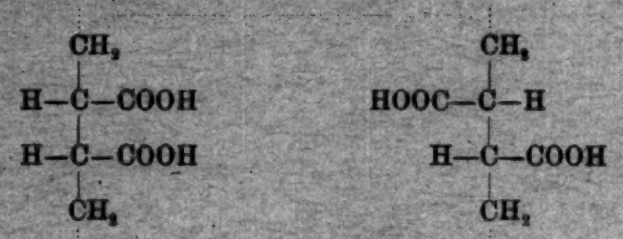
Auch hier ist die maleinoide Form die zwischenmolekular, die fumaroide dagegen die innermolekular inaktive und die Isomerie bedingt durch die Stellung der beiden Komponenten H und COOH.

A. v. Baeyer hat in seiner Arbeit über das Benzol[2]) schon auf die Bedeutung der Entstehung neuer Bindungen C—C in jenen Molekülen aufmerksam gemacht. Indem er nämlich die beiden erwähnten Beispiele mit den von ihm studierten Hexahydrophtalsäuren vergleicht, verweist er auf die Wirkung der beiden Phenyl- und Methylgruppen, die durch ihre gegenseitige Anziehung genau so versteifend wirken sollen, wie der Kohlen-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 41, 398 (1890).
[2]) Ann. Chem. Pharm. 258, 185 (1890).

stoffring im Hexahydrobenzol. Das zeigen die Formelbilder der beiden Hexahydrophtalsäuren:



In Molekülen mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen ist nun ebenfalls die freie Drehbarkeit aufgehoben. Fumar- und Maleinsäure gelten als Schulbeispiel dafür. Ist es also einerseits das Auftreten neuer Bindungen C—C, andererseits ihr Übergang in eine Doppelbindung, welche zur gleichen Erscheinung führen, so entsteht die Frage, ob sich nicht doch beide auf die gleiche Ursache zurückführen lassen? Verfasser hat auf die Sonderstellung, welche jede Bindung C—C anderen, also etwa C—H, gegenüber einnimmt, bereits aufmerksam gemacht[1]) und gezeigt, daß jede Methylierung mit einer Verlagerung vergleichbar ist, die im einfachsten Falle zu einer Zwillingsbildung führt, so wie es der Kalkspat nicht nur in seinem natürlichen Vorkommen zeigt, sondern wie sie auch nach Reusch und Baumhauers Versuchen[2]) künstlich herbeigeführt werden kann. Durch diese Verlagerung wird eine Kohlenstoffvalenz zwar nicht unterdrückt, sie verschwindet aber von einem C-Atom, um am neu Hinzutretenden wieder zu erscheinen. Bei der Methylierung des Äthans z. B. zum Propan wird eines der beiden ursprünglichen Kohlenstoffatome einer seiner drei gleichwertigen Bindungen C—H beraubt; es verbleiben nur zweie, während eine Bindung C—C neu entsteht. Das erscheint symmetrietheoretisch als Anlagerung eines neuen gleichen Individuums in Zwillingsstellung. Dabei verschwindet eine dreizählige Pyramide, die als Symbol der Gruppe CH_3 gilt, d. h. verwandelt sich in eine Symmetrieebene — Zwillingsebene —, die nun als Symbol für die Gruppe CH_2 dient. Die neu hinzutretende Methylgruppe erscheint als ebenfalls drei-

[1]) Formale Stereochemie, R. Oldenbourg 1917, München-Berlin.
[2]) Vgl. darüber Groth, Phys. Krystallographie IV, S. 245 u. 247.

zählige Pyramide in Zwillingsstellung zur unveränderten gleichen des Äthans. Wenn also aus $CH_3—CH_3$ das $CH_3—CH_2—CH_3$ entsteht, so wird durch diesen Substitutionsvorgang eine Bindung C–H gewissermaßen nur verschoben. Sie tritt im Substituenten wieder als neue auf, während sich an ihrem alten Platze nunmehr eine Bindung C—C befindet. Man wird einsehen, daß diese Substitution von jeder anderen, etwa Ersatz von H durch Cl, Br, NO_2 und dergl., grundverschieden ist. Das gleiche gilt mutatis mutandis von der Phenylgruppe. Indem sich nun aber die dreizählige Pyramide in eine Symmetrieebene verwandelt, verschwindet die dreizählige Achse und damit die Trägerin der freien Drehbarkeit, was im Falle der Ungleichwertigkeit der Komponenten im Auftreten zweier isomerer Formen zum Ausdruck kommt. Genau das gleiche tritt nun auch ein, wenn die dritte Valenz je zweier benachbarter Kohlenstoffatome ganz verschwindet, bzw. in eine Doppelbindung übergeht. Fumar- und Maleinsäure haben, formal betrachtet, keine dreizählige Achse und somit auch keine freie Drehbarkeit.

Für die beiden als Beispiele herangezogenen Isomeriefälle ergeben sich nun folgende Symbole.

Im Falle des Hydrobenzoins übernimmt die Gruppe H—C—OH die Rolle der Zwillingsebene. Es ist aber zu beachten, daß diese Gruppe symmetrietheoretisch als Fläche dritter Art aufzufassen ist. Sie schneidet zwei Achsen in ungleichen Abständen, die dritte im Unendlichen. Solcher aber sind zweie, nämlich eine rechte und eine linke, zu unterscheiden. Es können nun entweder zwei rechte bzw. linke oder eine rechte mit einer linken kombiniert sein. Im ersteren Falle erfolgt also die Verlagerung nach einem rechten bzw. linken Trapezoeder, im zweiten Falle nach einem Skalenoeder. Im ersteren hat man es in Verfolgung früherer Schlüsse[1]) mit optisch aktiven Verbindungen, im zweiten Falle mit einer inaktiven, nicht spaltbaren Verbindung zu tun. Ein letzteres ist das Hydrobenzoin, ein ersteres sein Isomeres.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei dem zweiten Beispiel, der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, $CH.CH_3$.

---

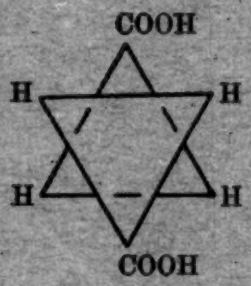
[1]) Dies. Journ. [2] 100, 49 (1920).

$COOH—CH.CH_2.COOH$. Schon in der einfachen Bernsteinsäure, $\begin{matrix}CH_2—COOH\\ CH_2—COOH\end{matrix}$, ist nach dem Obigen keine freie Drehbarkeit vorhanden, denn die Carboxylgruppe läßt sich als eine veränderte Methylgruppe auffassen. An Stelle der drei Bindungen C—H besitzt sie drei Bindungen C—OH, die sich äußerlich durch eine andere Lage der Pyramidenflächen zum Achsenkreuz unterscheiden. Da nun drei OH-Gruppen an einem Kohlenstoffatom nicht beständig sind, sondern unter Wasserabspaltung in die Gruppe $C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ OH\end{matrix}$ übergehen, kann eine einfache Pyramide ihr nicht gerecht werden. Man muß auch die Carbonylgruppe ausdrücken, und das geschieht wohl am einfachsten dadurch, daß man mit der C—OH-Pyramide eine zweite kombiniert, deren Fläche C=O bedeutet. Wenn nun mit Früherem die Gruppe CH_2 als Fläche einer negativen trigonalen Pyramide im Gegensatz zu der positiven Pyramide des C—H im CH_3 aufgefaßt werden darf, so muß man wohl C=O als negative Pyramide der positiven des C—OH gegenüberstellen. Die Gruppe COOH ist also darzustellen als eine scheinbar hexagonale Pyramide, in Wirklichkeit aber bestehend aus einer positiven und einer negativen trigonalen, die sich ihre Kanten gegenseitig gerade abstumpfen. Das Symbol der gewöhnlichen Bernsteinsäure ist also dem äußeren Habitus nach gleich dem des normalen Butans, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$, doch bilden nicht zwei trigonale, sondern zwei pseudohexagonale Pyramiden den äußeren Abschluß. Man kann sich sogar vorstellen, daß diese sich bis zur Form einer scheinbar hexagonalen Bipyramide genähert haben, indem dann die beiden CH_2-Zwillingsebenen nunmehr lamellare Ausbildung besitzen.

Findet nun an dieser hochsymmetrischen Bernsteinsäure Methylierung statt, werden also zwei Wasserstoffatome symmetrisch durch zwei CH_3-Gruppen ersetzt, so bildet sich eine Form, die dem $\begin{matrix}CH_3—CH—CH_3\\ CH_3—CH—CH_3\end{matrix}$ unter den Kohlenwasserstoffen analog ist; es entsteht $\begin{matrix}CH_3—CH—COOH\\ CH_3—CH—COOH\end{matrix}$. Es kann also als ein Äthan betrachtet werden, welches an jedem C-Atom eine

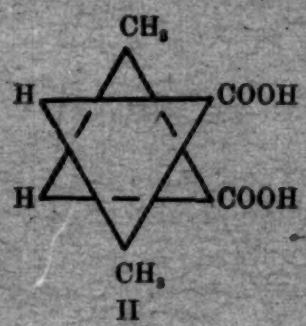
zweifache Verlagerung erfahren hat, und dafür gibt es, wie es am besten kleine Pappmodelle zeigen, zwei verschiedene Möglichkeiten der räumlichen Verteilung.

Zunächst soll

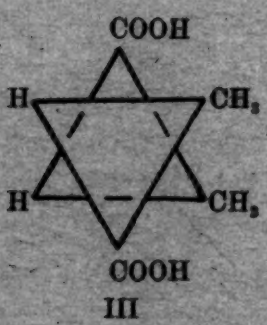


als Projektion die räumliche Verteilung der einzelnen Gruppen bei der gewöhnlichen Bernsteinsäure darstellen. (Die beiden Dreiecke versinnbildlichen die obere und die untere Pyramide des Äthanrhomboeders.) Dann sind für die symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren folgende Verteilungen möglich:

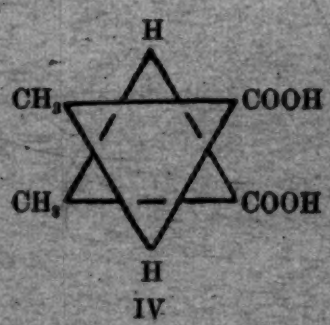
I



II



III



IV

Von diesen besitzt I die Symmetrie der Drehspiegelung. Nach Drehung der oberen Gruppe um 180° und Spiegelung nach

unten erfolgt Deckung; II dagegen besitzt keine Symmetrieebene. I ist also bei aller Asymmetrie seiner Komponenten noch relativ hoch symmetrisch und ist also als Symbol derjenigen der beiden Säuren zuzusprechen, die nicht in optisch aktive Komponenten zerlegt werden kann, die schwer löslich ist, das beständige Anhydrid liefert und sich mit Salzsäure nicht in eine stabilere umlagert. Für ihr niedriger schmelzendes Isomeres kommen nun Formel II, III und IV in Betracht. Von diesen scheidet III deswegen aus, weil hier die beiden Carboxylgruppen diametral zueinander gelagert sind. Man schließt aber mit großem Anrecht auf Wahrscheinlichkeit aus der mit der Methylzahl wachsenden Säurestärke und Neigung zur Anhydridbildung auf Näherung der Carboxylgruppen[1]), was nur Formel II und IV zum Ausdruck bringen. IV zeigt aber auch die beiden Methylgruppen in Nachbarstellung zueinander. Da dies nicht nur dem Sinn der Betrachtung widerspricht, sondern auch einer besonderen Notwendigkeit entbehrt, so bleibt nur Formel II für die spaltbare[2]) niedriger schmelzende, leichter lösliche Säure über.

Tetramethylbernsteinsäure.

Eine weiterschreitende Methylierung muß aber, wenn die Annahme der Verlagerung von Bindungen C—H am Äthanrhomboeder und ihre Bedeutung für seine Stabilität zu Recht besteht, für das ursprüngliche Rhomboeder von einschneidender Bedeutung sein. Es werden ihm ja schließlich alle Bindungen C—H und damit dem Molekül der größte Teil seines Haltes genommen. Die Folge ist eine stark wachsende Neigung zur Bildung einer neuen Stütze für das Ganze, die nur in der Vereinigung der beiden Carboxylgruppen gefunden werden kann und auch wird. Man beobachtet bei der Tetramethylbernsteinsäure eine größere Säurestärke [Affinitätskonstante $k = 0{,}0314$ gegen $k = 0{,}0068$ der gewöhnlichen Säure[3])] und

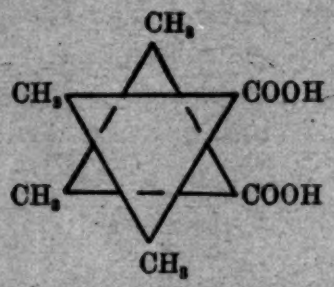
---

[1]) H. G. Bethmann, Z. f. physik. Chem. 5, 410 (1890).

[2]) A. Werner u. M. Basyrin, Ber. 46, 3229 (1913).

[3]) P. Walden, Z. f. physik. Chem. 8, 433.

spontane Anhydrid bildung. Das Formelbild der tetramethylierten Säure ist nach obigem:



Es entbehrt ebenfalls jeglicher Symmetrieebenen, doch fehlt zur optischen Aktivität die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms. Das Anhydrid wird als ringgeschlossenes Molekül betrachtet und, wie hier, wird wohl auch in vielen anderen Fällen die den Ringschluß begünstigende Wirkung der Methylgruppe auf Verlagerung im obigen Sinne zurückzuführen sein.

Mitteilung aus den chemischen Instituten der Technischen Hochschulen zu Karlsruhe und Dresden.

Über die Kontaktzersetzung des Cholesterins.

Ein Beitrag zur Theorie der Erdölbildung;

von

Wilhelm Steinkopf.

Experimentell mitbearbeitet von **Hans Winternitz, Wilhelm Roederer** und **Aaron Wolynski.**

(Eingegangen am 23. März 1920.)

Die allen bisher untersuchten Erdölen gemeinsame Eigenschaft der optischen Aktivität, die schon jetzt einen der wichtigsten Beweise der Engler-Höferschen Theorie der Erdölbildung darstellt, könnte vielleicht diese Theorie zur Tatsache machen, wenn es gelänge, den Träger dieser Aktivität, der nach allem, was wir darüber wissen, in der Hauptsache nur ein einziger Körper zu sein scheint, zu isolieren und mit einem bekannten Körper zu identifizieren. Daß die Aktivität der Erdöle, mindestens zum größten Teile, von Cholesterin bzw. dessen Abkömmlingen herrührt, ist, vor allem dank den Arbeiten von C. Engler und seinen Schülern, heute eine recht gut begründete Annahme.[1]) Daß fast alle Erdöle nur rechtsdrehende Anteile besitzen, findet seine Erklärung leicht darin, daß Cholesterin bei jeder Art von durchgreifender Zersetzung nur rechtsdrehende Produkte liefert, und daß freies Cholesterin in Erdölen bisher nie nachgewiesen werden konnte[2]), liegt

[1]) Vgl. dazu u. a.: Windaus, Ber. 37, 2027 (1904); Markusson, Chem. Centr. 1904, II, S. 962; Chem.-Ztg. 1911, S. 742; 1913, S. 550; Engler u. Hullard, Z. f. angew. Chem. 21, 1585 (1908); ferner die im Englerschen Institut ausgeführten Dissertationen von Albrecht (1907), Bobrzynski (1910) und Halmai (1909).

[2]) Steinkopf, Chem.-Ztg. 1912, S. 653.

wohl daran, daß es, wie wir fanden, insbesondere bei Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe, wie sie im Erdinneren stets vorhanden sind, schon in relativ kurzer Zeit bei Temperaturen, die seinen Schmelzpunkt nicht oder nicht wesentlich überschreiten, merklich verändert wird, so daß es wohl bei den sicher hohen Drucken und wahrscheinlich höheren Temperaturen der Erdölbildung völlig in stabilere Substanzen umgewandelt wurde.

Während aber fast alle Eigenschaften der Erdöle sich durch die Cholesterinhypothese leicht erklären ließen, war dies mit einer einzigen bisher nicht der Fall. Wie schon gesagt, liefert Cholesterin beim Erhitzen stets nur rechtsdrehende Zerfallsprodukte, wohingegen in den letzten Jahren auch Erdöle bekannt geworden sind, die, wenigstens in den von etwa 140 bis 180° (12 mm) siedenden Teilen, Fraktionen aufweisen, die eine wenn auch nur schwache Linksdrehung zeigen.[1]) Daß diese Drehung nicht, wie man leicht annehmen könnte, von wenig unzersetztem, linksdrehendem Cholesterin herrührt, konnte schon vor einiger Zeit gezeigt werden[2]) und wurde durch weitere Untersuchungen bestätigt. Wir haben nun, wie wir schon früher erwähnten[3]), es nicht für ausgeschlossen gehalten, daß Cholesterin unter dem Einfluß von Katalysatoren bei möglichst tiefen Temperaturen und längerer Zeitdauer, also bei Verhältnissen, die denen bei der Erdölbildung in der Natur einigermaßen ähnlich sind, auch linksdrehende Spalt- oder Umwandlungsprodukte liefern könnte, und daher entsprechende Untersuchungen ausgeführt.

Bei diesen Untersuchungen hat uns Exzellenz C. Engler durch dauernde Anregungen und wertvolle Ratschläge aus dem reichen Schatze seiner Erfahrungen auf das liebenswürdigste unterstützt; hierfür, sowie für das Entgegenkommen, mit dem er uns diesen Teil seines Arbeitsgebietes freundlichst überlassen hat, ihm verbindlichst zu danken, ist uns eine angenehme Pflicht.

---

[1]) Vgl. u. a. Engler u. Bartnicki, Dipl.-Arb. des letzteren, Karlsruhe 1907; Engler u. Lederer, Dissertation des letzteren, Karlsruhe 1909, sowie Engler, Neuere Ansichten über die Entstehung des Erdöls, 1907, S. 61.

[2]) Steinkopf, a. a. O.

[3]) Steinkopf u. Winternitz, Chem.-Ztg. 1914, S. 613.

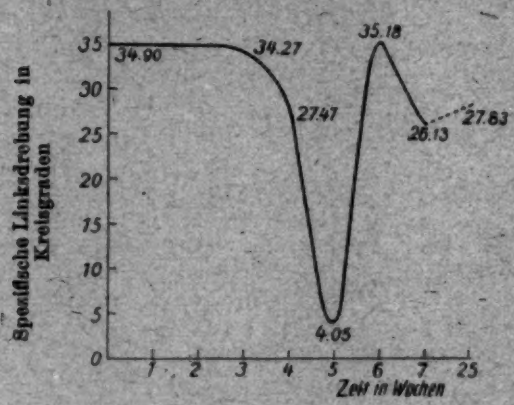
Das Heranziehen von Katalysatoren bei der Polymerisation und Depolymerisation, überhaupt bei der Umwandlung von den verschiedensten Kohlenwasserstoffen, ist nicht neu; das zeigen z. B. die Arbeiten von Gustavson[1]), Heusler[2]), Aschan[3]), Engler und Routala[4]), Gurwitsch[5]), Steinkopf und Freund[6]) u. a. Auch darauf, daß katalytische Einflüsse bei der Erdölbildung eine Rolle gespielt haben müssen, wurde schon oft hingewiesen, so z. B. schon von Ochsenius[7]), ferner von Ipatiew[8]), Zaloziecki[9]), Graefe[10]) und Hviid.[11]) Im Englerschen Institute hat Severin[12]) gezeigt, daß beim Erhitzen von Olein und Stearin mit Katalysatoren wie Quarz oder Fullererde auch ohne erhöhten Druck Produkte entstehen, die in ihrem ganzen Verhalten an die Druckdestillate der Fettstoffe erinnern.

Wir haben nun Cholesterin mit und ohne Katalysatoren (Kieselgur und Quarz) wochenlang auf Temperaturen von 150° (also nur wenig über seinen bei 149° liegenden Schmelzpunkt) und 200° erhitzt und dabei die Änderung seiner optischen Aktivität beobachtet. Dabei arbeiteten wir in der Weise, daß wir genau abgewogene Mengen (stets etwa 1 g) Cholesterin allein oder mit der gleichen Menge Katalysator in kleine Bombenröhren einschmolzen, erhitzten und vom Ende der dritten Woche an (vorher trat merkliche Veränderung nicht ein) wöchentlich je eine Bombe öffneten, den Inhalt quantitativ in Äther lösten bzw. aus dem Katalysator herausextrahierten, auf 100 ccm mit Äther auffüllten und polarisierten. Bei der Berechnung der spezifischen Drehung wurde die angewandte Menge Cholesterin zugrunde gelegt. Die spezifische Drehung des Chole-

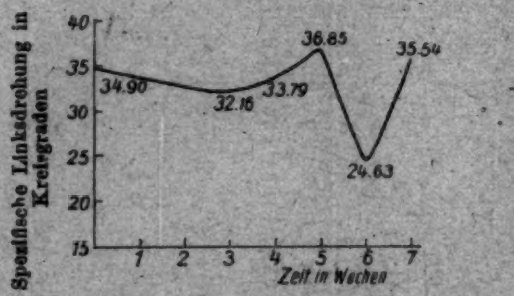
---

[1]) Gustavson, dies. Journ. [2] 34, 161 (1886).
[2]) Heusler, Z. f. angew. Chem. 1896, S. 288, 318.
[3]) Aschan, Ann. Chem. 324, 318 (1902).
[4]) Engler u. Routala, Ber. 42, 4610 (1909); 43, 388 (1910).
[5]) Gurwitsch, Z. f. Chem. u. Ind. d. Koll. 1912, S. 11.
[6]) Steinkopf u. Freund, Ber. 47, 411 (1914).
[7]) Ochsenius, Z. d. Deutsch. geolog. Gesell. 33, 510 (1881).
[8]) Ipatiew, Ber. 37, 2982 (1904); 44, 2978 (1911).
[9]) Zaloziecki, Chem.-Ztg. 1907, S. 1171.
[10]) Graefe, Petr. 6, 71 (1910).
[11]) Hviid, Petr. 6, 429 (1911).
[12]) Severin, Z. f. angew. Chem. 1912, S. 153.

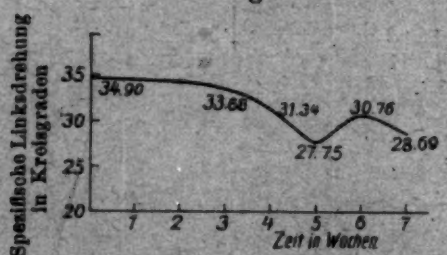
sterins betrug unter den angegebenen Verhältnissen $-34{,}90°$ (Kreis).[1]) Dabei erhielten wir die in den folgenden 4 Kurven gezeichneten Resultate:



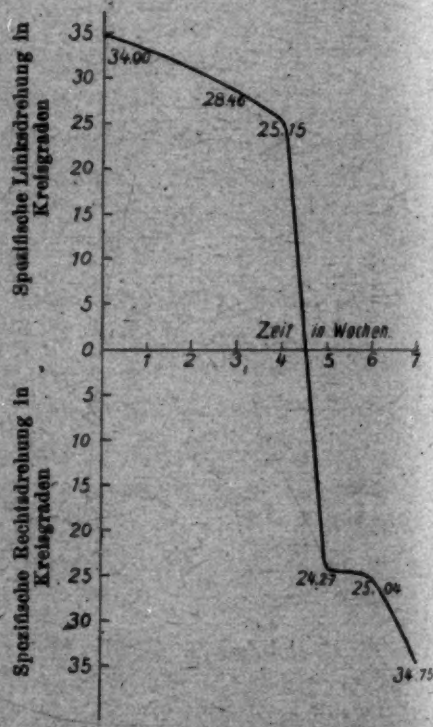
Cholesterin ohne Katalysator auf 150°
Fig. 1.



Cholesterin mit Kieselgur auf 150°
Fig. 2.



Cholesterin ohne Katalysator auf 200°
Fig. 3.



Cholesterin mit Quarz auf 200°
Fig. 4.

Die Versuche zeigen, daß Cholesterin bei einer seinen Schmelzpunkt nur wenig übersteigenden Temperatur auch ohne

[1]) Über die Einzelheiten der Untersuchung vgl. Winternitz, Dissertation Karlsruhe 1914, S. 55 ff.

Katalysator in relativ kurzer Zeit schon merklich verändert wird. Auffallend ist dabei die Regelmäßigkeit, mit der beim Erhitzen allein auf 150 bzw. 200° sowie mit Kieselgur auf 150° zuerst eine Abnahme der Linksdrehung, dann aber ein plötzliches Ansteigen derselben bis zu Werten erfolgt, die zum Teil über dem Drehungswert des Cholesterins selbst liegen. Nur beim Erhitzen mit Quarz trat eine dauernde Abnahme der Linksdrehung bis zur Drehungsumkehr ein. Hier liegt wahrscheinlich eine weitgehende Zersetzung vor.

Diese Ergebnisse lassen sich wohl nur in der Weise deuten, daß zuerst unter teilweiser Zersetzung des Cholesterins rechtsdrehende Produkte gebildet werden (Abnahme der Linksdrehung), und daß diese dann weiterhin sich in stark linksdrehende umwandeln. Würde die Abnahme der Linksdrehung auf teilweiser Racemisation beruhen, so wären die später auftretenden hohen Werte der Linksdrehung, die teilweise den Drehungswert des Cholesterins selbst übersteigen, nicht zu erklären. Die Resultate weisen also darauf hin, daß Cholesterin imstande ist, unter bestimmten Umständen auch linksdrehende Zersetzungsprodukte zu liefern. Somit erscheint es auch sehr wohl möglich, daß die Aktivität der in verschiedenen Erdölen gefundenen linksdrehenden Fraktionen von Umwandlungsprodukten des Cholesterins herrührt. Wir haben dies auch zu beweisen versucht, indem wir inaktives Erdöl mit Cholesterin versetzten, das in obiger Weise bis zum Maximum der Linksdrehung erhitzt war[1]), dies dann fraktionierten und die den linksdrehenden Erdölanteilen entsprechenden Fraktionen auf ihre optische Aktivität prüften. Diese Arbeitsweise erwies sich aber als nicht angängig, da es sich, entgegen unserer früheren Angabe[2]), herausstellte, daß Cholesterin, wenn auch nur in geringer Menge, schon mit Erdöldämpfen von etwa 200° (12 mm) mit übergeht, so daß die Ergebnisse stets durch vorhandenes Cholesterin gestört wurden.

Da bei so tiefen Temperaturen Cholesterin nur außerordentlich langsam und unvollständig zersetzt wurde, haben wir diese in der Folge bis auf 280—300° erhöht, und dabei

---

[1]) Roederer, Dipl.-Arb., Karlsruhe 1914.
[2]) Steinkopf, Chem.-Ztg. 1912, S. 653.

sind wir zu ganz anderen und, je nach der Arbeitsweise, sehr verschiedenen Resultaten gekommen. Als Katalysator wurde hier stets Kieselgur verwendet.

1. Beim raschen Erhitzen eines Gemisches gleicher Teile Cholesterin und Kieselgur im Vakuum der Wasserstrahlpumpe[1]) destilliert langsam eine bald krystallinisch erstarrende Substanz über. Nach entsprechender, nicht ganz leichter Reinigung erweist sich diese nach der Analyse als ein Cholesterylen, $C_{27}H_{44}$, das nach Schmelzpunkt (79°) und chemischen Reaktionen identisch ist mit dem von Mauthner und Suida[2]) auf verschiedene Weise erhaltenen Cholesterylen (Schmp. 79—80°). Es zeigt eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D - 47°$ (Kreis) und unterscheidet sich allerdings in diesem einen Punkte von dem Mauthnerschen Produkt, das im höchsten Falle eine Drehung von $[\alpha]_D - 86{,}09°$ besaß. Mauthner[3]) hat aber darauf hingewiesen, daß die Drehung des Cholesterylens um so höher ausfällt, je glatter und leichter seine Darstellung erfolgt, und so mag die von uns beobachtete geringere Drehung wohl mit der hohen Bildungstemperatur von 300° im Zusammenhange stehen.

Durch Hydrieren nach Willstätter konnte das Cholesterylen unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff in ein bei 71° schmelzendes Cholestan übergeführt werden von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D + 25{,}46°$ (Kreis). Der Körper scheint mit dem von Mauthner[4]) durch Reduktion von Pseudocholesten erhaltenen und als Pseudocholestan bezeichneten identisch zu sein (Schmp. = 69,70°; $[\alpha]_D = +25{,}34$ bis $+25{,}56°$).

2. Werden gleiche Teile Cholesterin und Kieselgur im Druckdestillationsrohr[5]) auf etwa 280° erhitzt, so destilliert sehr bald Wasser über in einer Menge, wie sie etwa einem Molekül entspricht; dann bildet sich ein zuweilen farbloses, meist schwach gelbes, stets aber sehr schön violett fluores-

---

[1]) Roederer, a. a. O.

[2]) Mauthner u. Suida, Monatsh. 24, 668 (1903).

[3]) Mauthner u. Suida, a. a. O.

[4]) Mauthner, Monatsh. 30, 639 (1909). Auch Diels u. Linus, Ber. 41, 547 (1908), erhielten durch Reduktion von α-Cholesterylchlorid ein α-Cholestan, dessen Drehung nicht angegeben ist.

[5]) Winternitz, Dissertation, Karlsruhe 1914.

cierendes, öliges Destillat, dessen Menge sich nur langsam vermehrt, so daß zu seiner völligen Bildung etwa dreiwöchentliches Erhitzen nötig ist. Cholesterin allein bzw. zusammen mit Quarz, Tierkohle oder Calciumcarbonat als Katalysatoren ergab in der gleichen Zeit kein oder doch nur ein sehr geringes Destillat.

Verkohlung trat nicht ein. Die zurückbleibende Kieselgur war fast rein weiß. Beim Extrahieren mit Äther konnten nur geringe Mengen eines roten Öles erhalten werden, das durch Umfällen wohl fest, aber nie krystallinisch wurde. Unverändertes Cholesterin war nicht vorhanden (Prüfung mit Digitonin).

In den Rohren herrschte kein großer Druck; die Gase bestanden aus etwa 1% Olefinen und 25% Methan und Homologen; der Rest war Stickstoff. Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff (wohl für Oxydationszwecke verbraucht) fehlten.

Das Destillat dunkelte nach kurzer Zeit auch in verschlossener, allerdings nicht ganz gefüllter Flasche stark nach, eine Eigenschaft, die speziell einer Fraktion eigentümlich ist.

Beim Fraktionieren siedete ein verhältnismäßig geringer Teil bei Atmosphärendruck bei etwa 115—130°; es waren teils gesättigte, teils ungesättigte Kohlenwasserstoffe, nach Analyse und Siedepunkt wahrscheinlich Gemische von Heptan, Heptylen, Oktan und Oktylen. Dann kamen kohlenstoffreichere Zwischenprodukte. Zu näherer Untersuchung aller dieser Körper waren die Mengen zu gering. Beinahe die Hälfte des Ganzen siedete im Vakuum der Gaedepumpe bei 160—220°; durch mehrfaches Fraktionieren im Wasservakuum konnten diese Fraktionen zum größten Teil in die Siedegrenzen 246 bis 256° (11 mm) eingeengt werden.

Diese Fraktion stellte ein gelb gefärbtes, stark blauviolett fluorescierendes, hoch viscoses, geruchloses Öl dar; es zeigte die Tschugaeffsche Trichloressigsäurereaktion und absorbierte Brom lebhaft, allerdings, mindestens teilweise, unter Substitution. Es erwies sich als stark optisch aktiv; $[\alpha]_D = +41{,}00°$ (Kreis). Analysen und Molekulargewicht stimmten recht gut auf die Formel eines Cholesterylens $C_{27}H_{44}$. Es läßt sich natürlich bei einer solchen, nicht innerhalb eines Grades siedenden Fraktion nicht mit Sicherheit sagen, ob sie nur aus einem, oder ob sie aus mehreren Körpern besteht;

das letztere ist das wahrscheinlichere. Da aber bei der Molekulargewichtsbestimmung ein durchaus konstanter Siedepunkt erhalten wurde, so kann nur ein Gemisch von Körpern gleichen Molekulargewichtes vorliegen, so daß das Öl wahrscheinlich aus zwei oder mehreren isomeren Cholesterylenen besteht.

3. Da die Darstellung dieses der Einfachheit halber als „flüssiges Cholesterylen" bezeichneten Körpers nach der angegebenen Methode äußerst zeitraubend war, haben wir dieselbe in der Weise abgeändert, daß wir das Cholesterin-Kieselgurgemisch unter Atmosphärendruck zunächst 7 bis 8 Stunden auf 280—300° erhitzten und dann unter Steigerung der Temperatur auf etwa 350° das Rohr bis auf etwa 12 mm evakuierten. Dabei erhält man ein Destillat, das viel weniger tief siedende Teile, also weniger völlige Zersetzungsprodukte enthält; infolgedessen läßt sich das Cholesterylen viel leichter und mit besserer Ausbeute aus dem Gemisch herausfraktionieren. Man erhält es so auch reiner, denn nur so kann man es wohl erklären, daß jetzt der Siedepunkt der konstant siedenden Hauptfraktion um etwa 10° höher liegt (257 bis $267°_{12\,mm}$ gegenüber $246-256°_{11\,mm}$) als bei der ersten Darstellungsweise. Aus 450 g Cholesterin erhielten wir so 78 g reines Produkt.

Die bisher bekannten Cholesterylene sind feste, linksdrehende Verbindungen. Im Gegensatz hierzu ist das von uns erhaltene flüssig (daß es ein nicht erstarrendes Gemisch mehrerer tief schmelzender Cholesterylene ist, ist nicht wahrscheinlich, da die Gewinnung eines festen Produktes daraus auf keine Weise gelang); außerdem besitzt es eine starke Rechtsdrehung. Ein flüssiges Cholesterylen ist allerdings auch von Mauthner und Suida[1]) durch Destillation von Cholesterylchlorid erhalten worden. Ob dies mit dem unserigen identisch sei, ließ sich nicht ohne weiteres entscheiden, da jenes insbesondere nicht optisch untersucht wurde. Wir[2]) haben daher Cholesterylchlorid, und zwar zur Erzielung genauerer Resultate in größerer Menge, durch Destillation zersetzt. Dabei trat auch Abspaltung von Chlorwasserstoff ein, aber durchaus nicht

[1]) Mauthner u Suida, Monatsh. 17, 38 (1896); 24, 660 (1903).
[2]) Wolynski, Dipl.-Arbeit, Karlsruhe 1914.

in so glatter Weise, wie das aus den Angaben der genannten Autoren hervorzugehen scheint. Es bedurfte zu einer völligen Chlorwasserstoffabspaltung mehrfachen, vorsichtigen Destillierens. Dabei wurde neben geringen Mengen tiefer siedender Anteile, die nicht näher untersucht wurden, ein im Wasservakuum über 200° siedendes Öl erhalten, das beim Zerlegen Fraktionen ergab, die den entsprechenden, aus Cholesterin und Kieselgur gewonnenen, durchaus analog waren. Genauer untersucht wurde die bei 257—267°$_{12\,mm}$ siedende Hauptfraktion, die nicht nur in Analyse und Molekulargewicht, sondern auch in ihren physikalischen Eigenschaften so weitgehende Übereinstimmung mit unserem flüssigen Cholesterylen zeigte, daß man beide Körper als identisch ansprechen muß.

	Cholesterylen aus Cholesterin	Cholesterylen aus Cholesterylchlorid
Charakter	hellgelb; blauviolette Fluorescenz	hellgelb; blauviolette Fluorescenz
Siedepunkt bei 12 mm .	257—267°	257—267°
$[\alpha]_D$	+49,12° (Kreis)	+47,04° (Kreis)
Spez. Gewicht	0,9572 (20°)	0,9669 (20°)
Brechungsexponent . .	1,52027 (25°)	1,53043 (25°)
Reaktion von Tschugaeff	positiv	positiv
Reaktion von Nastjukoff	„	„

Da eine völlig gleichmäßige Art der Fraktionierung bei derartigen Kohlenwasserstoffgemischen nicht möglich ist, sind kleine Abweichungen in den physikalischen Daten sehr wohl erklärlich.

Wird übrigens Cholesterin mit Kieselgur nur kurze Zeit auf Temperaturen von etwa 300° erhitzt, so gelingt es, das Vorhandensein sehr geringer Mengen von Cholesteryläther nachzuweisen. Die Ausbeute daran konnte auf keine Weise verbessert werden.

In der Annahme, daß die Bildung des flüssigen Cholesterylens über das feste verläuft, wurde schließlich auch solches, das nach Mauthner und Suida[1]) aus Cholesterin und wasser-

[1]) Mauthner u. Suida, Monatsh. 17, 30 (1896).

freiem Kupfersulfat dargestellt war, mit Kieselgur erhitzt. Bei der Schwierigkeit der Beschaffung größerer Mengen davon konnten diese Versuche nur in kleinerem Maßstabe ausgeführt werden. Dabei wurden neben tiefer siedenden Anteilen stark rechtsdrehende Produkte vom Siedepunkt des flüssigen Cholesterylens gewonnen, die allerdings keine blaue, sondern eine grüne Fluorescenz zeigten; sonst waren sie den aus Cholesterin erhaltenen sehr ähnlich.

Nach unseren Versuchen vollzieht sich also der Abbau des Cholesterins unter dem Einfluß eines Katalysators, wie er ähnlich in der Natur sehr wohl überall vorkommt, in der Weise, daß zuerst linksdrehendes, dann rechtsdrehendes, flüssiges Cholesterylen entsteht. Daneben bilden sich sowohl wasserstoffärmere wie wasserstoffreichere Spaltprodukte, d. h. es tritt in ziemlich weitgehender Weise eine Wasserstoffverschiebung ein, wie sie bei derartigen katalytischen Zersetzungen schon häufiger beobachtet worden ist.[1])

Die vorliegenden Untersuchungen legen den Gedanken nahe, ob nicht das Cholesterin bei der Erdölbildung, wobei, worauf insbesondere schon Engler hingewiesen hat, derartige katalytische Momente eine große Rolle gespielt haben müssen, in der Hauptsache wenigstens den gleichen Abbau erlitten hat wie bei uns im Laboratorium. Und wenn das so ist, wenn das erste Spaltprodukt auch hier linksdrehendes, festes Cholesterylen gewesen ist, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß dies auch die Ursache der Linksdrehung in den tiefer siedenden Anteilen verschiedener Erdöle ist. Dafür spräche auch der Umstand, daß die Öle mit linksdrehenden Teilen, insbesondere die Javaöle, in geologisch jüngeren Formationen vorkommen. Wir haben daher geprüft, ob festes Cholesterylen mit Erdöldämpfen bei relativ niederen Temperaturen flüchtig ist, und es hat sich gezeigt, daß bei der Destillation einer $2^1/_2$ prozent. Cholesterylenlösung in inaktivem pensylvanischen Erdöl die Fraktionen, die bei 186° (11 mm) und höher sieden, tatsächlich linksdrehend sind. Die niedriger siedenden Anteile, insbesondere die von etwa 170° (11 mm), die im allgemeinen das Maximum der Linksdrehung bei den Javaölen zeigt, waren

[1]) Vgl. z. B. Steinkopf u. Freund, a. a. O.

allerdings inaktiv. Indessen könnte hier sehr wohl der Charakter des verwendeten Erdöls, sowie die Konzentration eine Rolle spielen, so daß zur Klärung der Frage weitere Versuche nötig wären.

So geringe Mengen Cholesterylen im Erdöl nachzuweisen, dürfte allerdings mit Schwierigkeiten verbunden sein, da ein ähnliches Fällungsreagens, wie wir es für das Cholesterin im Digitonin besitzen, für Cholesterylen bisher nicht bekannt ist. Ein Indizienbeweis ließe sich aber vielleicht durch die Hydrierung linksdrehender Erdölfraktionen erbringen, die dabei rechtsdrehend werden müßten, da das aus Cholesterylen entstehende Cholestan rechtsdrehend ist. Entsprechende Versuche werden zurzeit von uns durchgeführt.

Das nächste Abbauprodukt des Cholesterins wäre dann das rechtsdrehende, flüssige Cholesterylen. Es ist auffallend, daß dessen Siedepunkt etwa gerade so hoch liegt wie der Siedepunkt der Fraktionen der verschiedensten Erdöle, die jeweils das Maximum an optischer Aktivität zeigen, wie aus der folgenden Tabelle der Drehungsmaxima verschiedener Erdöle hervorgeht[1]):

Erdöl von	Höchstdrehende Fraktion	Druck
Wietze (Hannover)	285—275°	12 mm
Baku (Bibi-Eybat)	280—278°	12—13 mm
Galizien (Schodnica)	260—285°	12 mm
Rumänien (Campina)	250—270°	12 „
Java (Koeiti IV)	282—286°	17 „
Pensylvanien	255—297°	14 „
Flüssiges Cholesterylen . .	257—267°	12 „

Trotzdem darf daraus nicht etwa geschlossen werden, daß es in der Hauptsache das sogenannte flüssige Cholesterylen ist, das die Rechtsdrehung der Erdöle verursacht. Denn aus den Arbeiten von Molinari und Fenaroli[2]) und von Bobrzynski[3])

[1]) C. Engler, Neuere Ansichten über die Entstehung des Erdöls, Berlin 1907, S. 58.

[2]) Molinari u. Fenaroli, Ber. 41, 3704 (1908).

[3]) Bobrzynski, im Englerschen Institut ausgeführte Dissertation, Lemberg 1910. — Wie vorsichtig man bei Schlußfolgerungen aus Ozoni-

über die Einwirkung von Ozon auf Erdöle und aus denen Markussons[1]) über den Zusammenhang zwischen Formolitreaktion[2]) und optischer Aktivität wissen wir, daß der Träger der optischen Aktivität im Erdöl ein gesättigter Körper sein muß. Außerdem unterscheidet sich die bisher erhaltene höchstaktive Fraktion eines Erdöls von Mendoza[3]) vom Cholesterylen durch das Fehlen jeglicher Fluorescenz.

Wohl aber erscheint es nicht ausgeschlossen, daß bei der Erdölbildung infolge der dabei sicher eingetretenen Wasserstoffverschiebungen eine Reduktion des flüssigen Cholesterylens zu einem ebenfalls rechtsdrehenden Cholestan eintrat, dessen Siedepunkt aus Analogiegründen[4]) von dem des Cholesterylens kaum wesentlich verschieden sein dürfte, und daß dieses in der Hauptsache der Träger der optischen Aktivität der Erdöle ist. Ein solcher Körper würde alle Eigenschaften besitzen, die man nach dem heutigen Stande der Erdölforschung von ihm voraussetzen müßte: Er wäre als Cholesterinderivat ein Naphten bzw. Polynaphten, und er dürfte infolge seines gesättigten Zustandes weder die Nastjukoffsche Formolitreaktion, noch die Tschugaeffsche Trichloressigsäurereaktion zeigen, wie es weder die von Halmai[5]) erhaltene höchst aktive Mendozaölfraktion, noch das bekannte, feste Cholestan tut. Daß bei der

---

sierungsversuchen beim Cholesterin und seinen Derivaten sein muß, zeigt die Arbeit von v. Fürth u. Felsenreich, Biochem. Zeitschr. 69, 416 (1915), woraus hervorgeht, daß auch das gesättigte Cholestan mit Ozon reagiert.

[1]) Markusson, Chem.-Ztg. 1913, S. 550.

[2]) Nastjukoff, Chem.-Ztg. 1905, S. 1126; Chem. Centr. 1904, II, S. 1042.

[3]) Halmai, im Englerschen Institut ausgeführte Dissertation, Karlsruhe 1909, S. 37.

[4]) Es sieden: Naphtalin bei 218°. — Dihydronaphtalin bei 212°. — Tetrahydronaphtalin bei 206°. — Inden bei 182,3°. — Dihydroinden bei 177°. — Carvon bei 230°. — Dihydrocarvon bei 221°. — Tetrahydrocarvon bei 223°.

[5]) Halmai, a. a. O. S. 39. Die Annahme Halmais, daß infolge des negativen Ausfalles der Trichloressigsäurereaktion Cholesterin oder dessen Derivate in der höchst aktiven Fraktion nicht vorhanden waren, ist danach so zu modifizieren, daß nur die Anwesenheit ungesättigter Cholesterinderivate dadurch ausgeschlossen war.

Zersetzung von Cholesterin gesättigte Verbindungen entstehen können, zeigen die Versuche von Bobrzynski[1]), der durch Überhitzung von Cholesterin unter Atmosphärendruck eine bei 260—310°$_{11\,mm}$ siedende Fraktion erhielt, die weder mit Ozon, noch mit Brom reagierte, also gesättigt war. Wir haben infolgedessen die Reduktion des flüssigen Cholesterylens sowohl nach der Methode von Paal-Skita mit kolloidalem Palladium wie auch nach der von Willstätter mit Platinschwarz versucht, sind aber, da uns der Krieg an der Fortsetzung der Arbeiten hinderte, über orientierende Vorversuche nicht hinausgekommen. Es stellten sich diesen Versuchen auch insofern Schwierigkeiten in den Weg, als das flüssige Cholesterylen sich weit schwieriger als das feste reduzieren läßt. Immerhin erhielten wir dabei wie erhofft einen gesättigten, rechtsdrehenden, fluorescenzfreien, hochviscosen Körper, dessen nähere Eigenschaften allerdings noch nicht festgestellt werden konnten, der aber äußerlich der von Halmai erhaltenen höchst aktiven Mendozaölfraktion außerordentlich ähnlich war. Wie diese liefert er mit konzentrierter Salpetersäure feste, gelbe Produkte.

Wir sind damit beschäftigt, dies flüssige Cholestan möglichst durch krystallisierende Derivate genau zu charakterisieren und auf die Weise zu versuchen, es mit der Halmaischen höchst aktiven Mendozaölfraktion zu identifizieren. Sollte dies gelingen, so wäre das Vorhandensein von Cholesterinderivaten im Erdöl bewiesen und damit die Engler-Höfersche Theorie der Erdölbildung zur Tatsache geworden.

Aber auch so sind die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung von einem gewissen Interesse, da es hier zum ersten Male gelungen ist, einen sukzessiven Abbau des Cholesterins auf so einfachem Wege unter Bildung von drei wohldefinierten Abbauprodukten (Cholesteryläther, festes und flüssiges Cholesterylen) zu erzielen.

---

[1]) Bobrzynski, a. a. O. S. 64.

Versuche.

Überführung von Cholesterin in Cholesterylen vom Schmp. 79°.

Je 10 g getrocknetes Cholesterin und Kieselgur werden innig gemischt in einem Bombenofen in einem ziemlich weiten, einseitig geschlossenen Rohre, das mit einer Vorlage verbunden ist, im Vakuum der Wasserstrahlpumpe schnell auf 300° erhitzt. Sehr bald beginnt ein in der Vorlage erstarrendes Produkt überzudestillieren. Die Destillation dauert 4—5 Stunden. 40 g Cholesterin lieferten 28 g Destillat. Zur Entfernung anhaftender Schmieren wird das Produkt auf Ton gepreßt und dann so oft aus Äther–Alkohol (1 : 3) umkrystallisiert, bis der konstante Schmelzpunkt von 79° erreicht ist. Feine, weiße Nadeln.

I. 0,1634 g gaben 0,5260 g CO_2 und 0,1768 g H_2O.
II. 0,2798 g gaben 0,8994 g CO_2 und 0,3018 g H_2O.

	Berechnet für $C_{27}H_{44}$:	Gefunden: I.	II.
C	87,96	87,80	87,67 %
H	12,04	12,10	12,07 „

Bei einer Konzentration von 4,504 drehte die Substanz in Toluollösung im 100 mm-Rohr für die D-Linie um den Winkel $-2{,}15°$.[1]) Danach $[\alpha]_D = -47{,}7°$.

Nach nochmaligem Krystallisieren Drehung in der gleichen Konzentration im 50 mm-Rohr $= -1{,}05°$. Danach $[\alpha]_D = -46{,}6°$.

Aus den Mutterlaugen des Cholesterylens konnten nur rotbraune, hochviscose Schmieren, aber keine krystallisierenden Substanzen gewonnen werden. Sie zeigten eine sehr geringe Drehung von $[\alpha]_D = -4°$. Wahrscheinlich lagen hier schon Gemische von rechts- und linksdrehenden Substanzen vor.

Hydrierung des Cholesterylens.

Bei der Hydrierung nach Willstätter mit Platinschwarz, das nach Loew[2]) mit der Willstätterschen Änderung[3]) dar-

[1]) Alle polarimetrischen Werte wurden im Lippichschen Kreispolarimeter ermittelt.

[2]) Loew, Ber. 23, 289 (1890).

[3]) Willstätter, Ber. 45, 1472 (1912).

gestellt war, nahmen im Laufe von etwa 24 Stunden in ätherischer Lösung 2,503 g Substanz 316 ccm Wasserstoff (bei 17° und 749 mm Druck) auf, entsprechend 293,2 ccm bei 0° und 760 mm Druck. Eine zweite Probe von 0,9086 g nahm 112 ccm Wasserstoff bei 18° und 754 mm Druck auf, entsprechend 104 ccm bei 0° und 760 mm Druck. Die Theorie verlangt für 4 Atome Wasserstoff im ersten Falle 303,7 ccm, im zweiten Falle 110 ccm Wasserstoff. Die ätherische Lösung wurde etwas erwärmt, vom Platin abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Die rückständige, weiße Masse bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton Nadeln vom Schmp. 71°.

In Chloroformlösung drehte die Substanz bei einer Konzentration von 3,283 im 50 mm-Rohr um +0,42°; danach $[\alpha]_D = +25{,}46°$. Mauthner[1]) gibt für das durch Reduktion von Pseudocholesten erhaltene Cholestan vom Schmp. 69—70° die Drehung $[\alpha]_D = +25{,}34$ bis $+25{,}56°$ an.

Überführung von Cholesterin in flüssiges Cholesterylen.

1. In Druckdestillationsröhren, die an den aus dem Schießofen ragenden Teilen mit je einem zu einer Kapillare ausgezogenen T-Ansatz versehen waren, wurde ein Gemisch von je 20 g trockenem Cholesterin mit 20 g Kieselgur einige Tage auf 255—260°, dann auf 280—285° so lange erhitzt, bis innerhalb 48 Stunden keine Zunahme des Destillats mehr zu bemerken war. Das dauerte zwischen 26 und 30 Tagen. Da ein ganz gleichartiges Erhitzen bei verschiedenen Öfen nicht immer möglich ist, war Ausbeute, Farbe, Fluorescenz und Viscosität bei den verschiedenen Destillaten nicht immer gleich. Die Farbe wechselte zwischen Farblos, Gelblichgrün und Dunkelgelb. Fluorescenz war meist blauviolett. Aus 440 g Cholesterin wurden erhalten:

Wasser	35 g
Öl	240 g
Rückstand	590 g
Summe	865 g statt 880 g.

[1]) Mauthner, Monatsh. 30, 639 (1909).

Entsprechend den geringen Verlusten war in den Röhren auch nur schwacher Druck nach dem Erkalten vorhanden. Die Gase bestanden aus 1,1% Olefinen, 24,6% Methan und Homologen und Stickstoff.

Der in den Röhren verbleibende fast rein weiße Rückstand lieferte beim Extrahieren mit Benzol ein dunkelrotes Öl, aus dem man durch Lösen in wenig Äther, Versetzen mit Alkohol und Einengen wohl einen festen, auf keine Weise aber einen krystallisierenden Körper gewinnen konnte. Unzersetztes Cholesterin war darin, wie die Prüfung mit Digitonin ergab, nicht vorhanden.

Das Destillat wurde vom Wasser getrennt und längere Zeit mit Chlorcalcium getrocknet, wobei es merklich nachdunkelte. Braune, ziemlich bewegliche Flüssigkeit.

Zunächst wurden die bis 140° unter Atmosphärendruck siedenden Anteile abgetrieben. Menge derselben 15,2 g. Bei ihrer näheren Untersuchung zeigte es sich, daß sie Gemische von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen waren und in der Hauptsache Heptan und Heptylen, sowie Oktan und Oktylen enthielten.[1])

Weiter wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis 200° abdestilliert, wobei 28 g einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit übergingen. Bei einer Rektifikation dieses Destillats unter Atmosphärendruck zeigte es sich, daß nur die zwischen 265 und 355° siedenden Teile das Nachdunkeln des Rohproduktes bedingten.

Der Rest wurde zunächst im Vakuum der Gaedepumpe bei etwa 0,5 mm Druck mehrfach fraktioniert. Dabei wurden nachstehende Fraktionen erhalten.

Alle Fraktionen ergaben bei der Prüfung nach der von Balbiano und Paolini[2]) angegebenen, von Tausz[3]) modifizierten Methode mit Mercuriacetat mehr oder weniger die Anwesenheit ungesättigter Bestandteile.

---

[1]) Die genauen Angaben, insbesondere die Beleganalysen, sowie optische Drehungen und Brechungsexponenten vgl. Winternitz, Dissertation Karlsruhe 1914, S. 62 ff.

[2]) Balbiano u. Paolini, Chem.-Ztg. 1901, S. 932.

[3]) J. Tausz, Dissertation Karlsruhe 1911.

Laufende Nr.	Siede-temperatur	Menge	Charakter
1	120—125°	3,8 g	hellgelb
2	125—135	2,0	gelb
3	135—150	4,7	gelblichgrün
4	150—175	14,2	blau fluorescierend
5	160—170 [1])	23,2	„ „
6	170—180	43,5	„ „
7	200—210 [2])	17,7	„ „
8	210—220	20,3	„ „

Während die tiefer siedenden Teile (analysiert wurden die Fraktionen von 115—130°$_{760\ mm}$) einen relativ geringen Kohlenstoffgehalt von rund 84% zeigen, steigt derselbe in der Fraktion 150—175°$_{0,5\ mm}$ bis auf 88,3%, um dann wieder etwas zu fallen und in den 3 letzten Fraktionen ziemlich konstant bei rund 87,8% stehen zu bleiben. Die Brechungsexponenten steigen zunächst gleichmäßig an bis zur Fraktion 150—175°$_{0,5\ mm}$, dann fallen sie ein wenig und bleiben in den letzten 4 Fraktionen ebenfalls fast konstant. Die bis 225°$_{760\ mm}$ siedenden Teile sind optisch inaktiv; dann beginnt eine schwache Rechtsdrehung, die ziemlich rasch zunimmt, in der Fraktion 160 bis 170°$_{0,5\ mm}$ mit einer Drehung von + 43,36° (200 mm) ihr Maximum erreicht, um dann wieder zu fallen.

Da die Ähnlichkeit der Eigenschaften der Fraktionen 5—8 schließen ließ, daß es sich in ihnen in der Hauptsache um einen Körper handle, wurden diese noch einmal im Vakuum der Wasserstrahlpumpe rektifiziert und lieferten dabei folgende Fraktionen:

Lfde. Nr.	Siede-temperatur	Druck	Menge	Rohr-länge	Abgelesene Drehung	Drehung im 200 mm-Rohr
1	238—242°	12 mm	wenig	—	—	—
2	242—246	12 „	„	—	—	—
3	246—256	11 „	40,8 g	10 mm	+2,05	+41,00

[1]) Die Destillation wurde hier zwecks Umfüllens in einen kleineren Kolben unterbrochen.

[2]) Zwischen 180 und 200° nur minimale Mengen.

Nähere Untersuchung der Fraktion 246—256°$_{11\,mm}$: Die Fraktion stellte eine gelbe, schön blau fluorescierende, hoch viscose Flüssigkeit vor. Sie ergab bei der Trichloressigsäurereaktion die charakteristische Rotfärbung, absorbierte Brom begierig unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff und ergab bei der Nastjukoffschen Prüfung mit Formaldehyd und Schwefelsäure einen gelben Formolit. Mit Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung entstand ein reichlicher Niederschlag. Die Substanz ist also ungesättigt.

I. 0,1876 g gaben 0,6044 g CO_2 und 0,2050 g H_2O.
II. 0,1750 g gaben 0,5644 g CO_2 und 0,1896 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{44}$ (Cholesterylen):		Gefunden: I.	II.
C	87,96	87,87	87,96 %
H	12,04	12,14	12,04 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Siedepunktsmethode. $k = 2610$.

0,4084 g erhöhten den Siedepunkt von 21,48 g Benzol um 0,141°.[1])

Berechnet für $C_{27}H_{44}$:		Gefunden:
M	368	352.

2. Die Überführung des Cholesterins in flüssiges Cholesterylen läßt sich, wie wir später fanden, sehr beschleunigen und mit besserer Ausbeute durchführen, wenn man in folgender Weise arbeitet:

In einseitig offenen und mit entsprechenden Vorlagen versehenen Destillationsröhren werden Gemische von je 10 g Cholesterin und 10 g Kieselgur unter Atmosphärendruck 7—8 Stunden auf 280—300° und dann im Vakuum der Wasserstrahlpumpe weitere 6—7 Stunden auf 340—350° in Bombenöfen erhitzt. Das dabei übergehende Destillat ist ein dickes, braunes Öl, das von mitgebildetem Wasser zuerst im Scheidetrichter, dann unter Erwärmung im Dampfbad durch Schütteln mit Chlorcalcium befreit wird. Aus 450 g Cholesterin erhielten wir 213 g Rohöl.

Bei der Destillation im Wasservakuum geht bis 230° fast nichts, dagegen fast alles von 230—290° über. Durch mehr-

[1]) Dabei trat völlige Konstanz des Siedepunktes ein. Vgl. dazu Albrecht, Dissertation Karlsruhe 1907, S. 79, und Halmai, Dissertation Karlsruhe 1909, S. 38.

faches Fraktionieren wurden schließlich folgende Fraktionen erhalten (Druck = 12 mm):

Lfde. Nr.	Siedetemperatur	Menge	Rohrlänge in mm	Abgelesene Drehung	Drehung im 200 mm-Rohr	Brechungsexponent (21°)	Spez. Gew. bei 20°
I.	249—257°	31 g	25	+8,31	+66,48	1,51556	0,9477
II.	257—267	78	25	+6,15	+49,20	1,52133	0,9572
III.	267—272	13,5	25	+3,22	+25,76	1,52356	0,9617

Analysen:

Fraktion I. 0,1687 g gaben 0,5439 g CO_2 und 0,1803 g H_2O.
Fraktion II. 0,1426 g gaben 0,4593 g CO_2 und 0,1529 g H_2O.
Fraktion III. 0,1529 g gaben 0,4915 g CO_2 und 0,1614 g H_2O.

	Berechnet für $C_{27}H_{44}$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	87,96	87,92	87,84	87,68 %
H	12,04	11,88	11,91	11,73 „

Molekulargewichtsbestimmung der Fraktion II in Benzol nach der Siedepunktsmethode. $k = 2610$.

0,1693 g erhöhten den Siedepunkt von 21,12 g Benzol um 0,056°.[1])

Berechnet für $C_{27}H_{44}$:	Gefunden:
M 368	372.

Isolierung von Cholesteryläther.

Ein Gemisch von 10 g Cholesterin und 10 g Kieselgur wurde im Druckdestillationsrohr 3 Stunden auf 200—215° erhitzt. Druck war nach dem Erkalten nicht vorhanden. Es wurde mehrere Stunden mit Äther extrahiert; beim Einengen und Abkühlen fiel ein weißer Körper vom Schmp. 180—185° aus, der leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und unlöslich in Alkohol war. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Alkohol = 194,5°; Mischschmelzpunkt mit Cholesteryläther = 195°.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode. $\Gamma = 50$.

[1]) Völlige Konstanz des Siedepunktes; bei dem Versuch einer Mol.-Gew.-Bestimmung der Fraktion I war das nicht zu erreichen.

0,1084 g erniedrigten den Schmp. von 18,88 g Benzol um 0,04°.

Berechnet für $C_{54}H_{90}O$:	Gefunden:
M 754	718.

Auf eine Analyse wurde bei dem geringen Unterschied der Werte für Cholesterin, den Äther und Cholesterylen verzichtet. Die Ausbeute aus einem Versuch betrug höchstens 0,3 g; sie ließ sich auf keine Weise erhöhen.

Flüssiges Cholesterylen aus Cholesterylchlorid.[1])

15—20 g Cholesterylchlorid wurden in einem Destillierkolben im Luftbade erhitzt. Bei etwa 96° (Thermometer in der Substanz) schmolz das Chlorid zu einer braunen, ziemlich dünnflüssigen Flüssigkeit; bei 130° begann diese unter Blasenbildung zu schäumen. Bei allmählich steigender Temperatur hörte das Schäumen auf, und bei 160° trat eine reichliche, ruhige Chlorwasserstoffentwicklung ein, die mit erhöhter Temperatur zunahm. Nach vierstündigem Erhitzen hörte die Chlorwasserstoffentwicklung fast ganz auf; es waren bis dahin, wie eine quantitative Prüfung ergab, etwa 90—95% des vorhandenen Chlorwasserstoffs abgespalten. Im Kolben blieb eine tiefbraune, hochviscose Masse zurück. Einen festen Körper daraus abzuscheiden, gelang auf keine Weise.

So wurden im ganzen 140 g Cholesterylchlorid verarbeitet, und die erhaltenen Produkte zusammen fraktioniert. Siedebeginn bei 60°. Die tiefer siedenden Teile sind leicht bewegliche, anfangs farblose, später bräunlich gefärbte Flüssigkeiten. Bis 200° gingen etwa 18 g über; sie wurden nicht näher untersucht.

Der Rückstand wurde im Wasservakuum fraktioniert. Dabei entwich wieder Chlorwasserstoff, der in der viscosen Masse wohl teils gelöst, teils noch chemisch gebunden enthalten war. Die Destillation war dadurch sehr erschwert, da häufiges Spritzen eintrat; erst als nach mehrmaligem Destillieren der Chlorwasserstoff völlig ausgetrieben war, war eine genaue Fraktionierung möglich. Den Verlauf der letzten Fraktionierung zeigt folgende Tabelle:

---

[1]) Vgl. Mauthner u. Suida, Monatsh. 17, 38 (1896); 24, 660 (1903).

Siedebeginn bei 80°.

Lfde. Nr.	Siede-temperatur	Druck in mm	Menge	Charakter
1	80—200°	12—13	8,5 g	bräunlich
2	—225	12	9,2	gelblich mit blauer Fluorescenz
3	—240	12—13	8,0	
4	—257	12—13	12,3	
5	—267	12	24,7	hellgelb mit blauer Fluorescenz
6	—270	12	2,8	

Völlige Konstanz des Siedepunktes trat nicht ein. Alle Fraktionen außer 5 dunkeln schon nach kurzer Zeit stark nach.

Nähere Untersuchung der Fraktion 5:

0,2013 g gaben 0,6488 g CO_2 und 0,2130 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{44}$:		Gefunden:
C	87,96	87,88 %
H	12,04	11,84 „ .

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode. $\Gamma = 50$.

0,2502 g erniedrigten den Gefrierpunkt von 17,9 g Benzol um 0,215°.
0,2634 g erniedrigten den von 16,0 g Benzol um 0,250°.

Berechnet für $C_{27}H_{44}$:		Gefunden:	
M	368	325	327 .

Im 25 mm-Rohr drehte die Fraktion = +5,88°, das ist im 200 mm-Rohr = +47,04°.

Spez. Gew. = 0,9669 (20°). Brechungsexponent = 1,53043 (25°).

Die Fraktion zeigt die Tschugaeffsche Trichloressigsäurereaktion, ergibt mit Schwefelsäure und Formaldehyd einen Formolit und mit methylalkoholischer Quecksilberacetatlösung sofort einen Niederschlag, ist also ungesättigt.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

1. Beitrag zur Kenntnis der Chinocyanine. II;

von

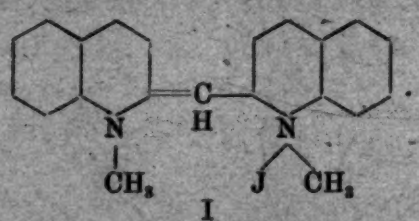
Otto Fischer und **Günther Scheibe.**

(Eingegangen am 23. April 1920.)

In der ersten Arbeit über diesen Gegenstand[1]) wurde mehrfach ein rotes Cyanin erwähnt, das nicht mit den Isocyaninen in die gleiche Reihe gehört. Es bildete sich z. B. bei der Behandlung der ätherischen Lösung der Pseudobase des 2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylats mit Luft und Kohlensäure. Der Farbstoff ergab Zahlen, die nur durch Abspalten einer Methylgruppe mit der üblichen aus zwei Chinolinkernen bestehenden Formel in Einklang zu bringen waren. Vielmehr sprechen diese Zahlen für folgenden Verlauf der Reaktion:

$$2\,C_{17}H_{16}NJ = C_{33}H_{27}N_2J + HJ + CH_4.$$

Wahrscheinlich war also durch Oxydation eine Methylgruppe verloren gegangen, und die Verknüpfung der beiden Kerne durch das übrigbleibende Methyl erfolgt. Durch die Bildung desselben Farbstoffes aus 1 Mol. 4-Phenylchinolinjodmethylat und 1 Mol. 2-Methyl-4-phenyljodmethylat in relativ guter Ausbeute wurde diese Konstitutionsauffassung bestätigt.



I

Die Darstellung des einfachsten Homologen (Formel I) aus Chinolin und Chinaldin stößt auf Schwierigkeiten, da das Chinolin bedeutend leichter in 4- als in 2-Stellung kuppelt.

[1]) Dies. Journ. [2] 98, 204 (1918).

A. Kaufmann[1]) hatte bereits versucht, auf α-Jodchinolinjodmethylat und Chinaldinjodmethylat Kali einwirken zu lassen, und dabei „nur langsam die Bildung eines roten Farbstoffes" beobachtet. Die minimale Ausbeute rührt, wie wir fanden, von einer Zersetzung des α-Jodchinolinjodmethylats beim Auflösen in Alkohol her[2]). Wird diese Zersetzung durch Wahl des Lösungsmittels vermieden, so läßt sich der neue Farbstoff nach dem Kaufmannschen Verfahren in der gleichen guten Ausbeute gewinnen wie das Isocyanin.

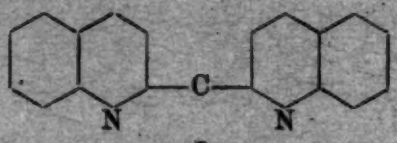
Der neue Farbstoff schließt sich der Reihe Dicyanin—Pseudodicyanin—Isocyanin als letztes Glied an und wird am besten vorläufig als Pseudoisocyanin bezeichnet.

Bei diesem Farbstoff, ferner beim sogenannten Äthylrot, verknüpft ein Methyl die beiden Chinolinkerne und verliert dadurch seine gewöhnlichen Eigenschaften. Bekannt ist die Kondensationsfähigkeit von 2 und 4 substituierten Chinolinen mit Aldehyden unter Wasserabspaltung, die durch Überführen in quartäre Ammoniumsalze noch erhöht wird. Diese Fähigkeit fehlt bei den beiden obigen Farbstoffen, während das Chinaldinrot, das noch eine freie Methylgruppe enthält, die Kondensation mit einem Molekül Benzaldehyd leicht eingeht. Die Kondensation hat eine Vertiefung der Farbe von Rot nach Blau zur Folge und ist daher schon äußerlich leicht zu erkennen. Auch andere Aldehyde, wie Anisaldehyd, Zimtaldehyd usw., geben Kondensation.

Überträgt man diese Reaktion auf Pinacyanole, Pseudodicyanine und Dicyanine, so bleibt Pinacyanol unverändert, Pseudodicyanin nimmt 2 Mol. Benzaldehyd auf, und auch Dicyanin reagiert, wie aus dem Farbenumschlag zu erkennen ist, doch konnte der letztere Körper noch nicht analysenrein gewonnen werden. Hierdurch werden die Formeln dieser Körper, die O. Fischer[3]) aufstellte, insoweit bestätigt, als sie die Beteiligung zweier Methyle an der Farbstoffbildung bestätigen. Durch geringe Mengen Alkali werden alle diese Körper in Benzaldehyd (erkennbar am Geruch) und die ursprünglichen Farbstoffe gespalten.

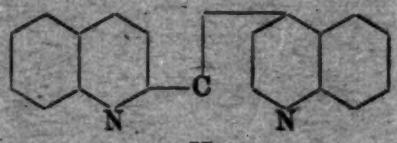
[1]) Ber. 45, 1417 (1912).
[2]) Vgl. hierzu auch Roser, Ann. Chem. 282, 377 (1894).
[3]) Dies. Journ. [2] 98, 209 (1918).

Da die Benennung der Cyanine nach rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten noch nicht möglich ist, weil manche Feinheiten der Konstitution noch der Klärung bedürfen, andererseits die Fülle des Materials eine einigermaßen einheitliche Bezeichnung verlangt, sollen im folgenden die Kohlenstoffgerüste, die bis jetzt bekannt sind, mit bestimmten Namen belegt werden; die Homologen leiten sich dann nach der üblichen Bezeichnungsweise und Bezifferung des Chinolinkernes ab:



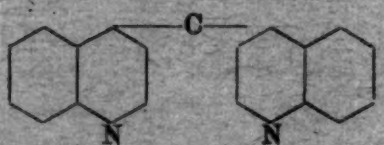
I

Pseudoisocyanin



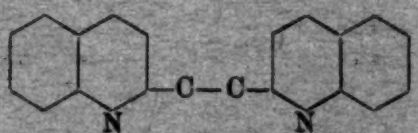
II

Isocyanin



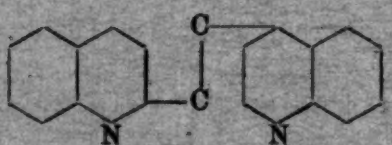
III

Cyanin



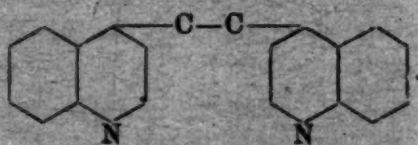
IV

Pseudodicyanin



V

Dicyanin



VI

Lepidindicyanin

Versuchsteil.

4,4′-Diphenyl-6,6′-dimethylpseudoisocyanin.

2,6 Dimethyl-4-phenylchinolinjodmethylat wurde in Wasser gelöst, mit überschüssigem Kali die Base frei gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde in Alkohol aufgenommen und durch die Lösung 6 Stunden Luft und Kohlensäure geleitet. Nach Verdampfen des Alkohols wurde mit Äther extrahiert, in 50% Alkohol aufgenommen und mit etwas Bromkalium gekocht. Hierdurch fällt das hauptsächlich gebildete blaue 4,4′-Diphenyl-6,6′-dimethylpseudodi-

cyanin aus und kann abfiltriert werden. Das heiße Filtrat wurde mit Natriumpikratlösung versetzt. Das ausfallende Pikrat wurde mit Wasser ausgekocht und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren ändern sich die Analysenzahlen nicht mehr. Grünglänzende spitze Pyramiden in der Durchsicht rot.

6,174 mg gaben 15,665 mg CO_2 und 2,820 mg H_2O.

Ber. für	$C_{42}H_{33}N_5O_7$:	$C_{41}H_{33}N_5O_7$:	Gefunden:
C	70,07	69,56	69,20 %
H	4,62	4,70	5,11 „.

Die Absorptionsmaxima liegen: Hauptstreifen 547 $\mu\mu$, Nebenstreifen 507 $\mu\mu$.

Ganz analog wurde auch 4,4′-Diphenylpseudoisocyanin aus 2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylat gewonnen. Absorptionsmaxima 541 und 501 $\mu\mu$.

Bringt man molekulare Mengen 4-Phenylchinolinjodmethylat und 2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylat und Kali zusammen und kocht in alkoholischer Lösung, so entsteht nur blauer Farbstoff, da 4-Phenylchinolinjodmethylat leicht das Jodmethyl verliert. Es wurde daher die Pseudobase des 2-Methyl-4-phenylchinolinjodmethylats dargestellt und zur Lösung des 4-Phenylchinolinjodmethyls gegeben.

Es entsteht in relativ guter Ausbeute roter Farbstoff mit den Absorptionsstreifen 541 und 501 $\mu\mu$ neben Spuren des blauen.

Pseudoisocyanin.

2 Chlorchinolin wurde nach Roser[1]) mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr erhitzt, das entstandene 2-Jodchinolinjodmethylat mit Äther gewaschen und sogleich in verdünnter Salzsäure gelöst. Nach Auflösen der gleichen Menge Chinaldinjodmethylat wird in einem Schusse mit Kali übersättigt. Der Farbstoff fällt feinkörnig aus. Zur Reinigung wird er mehrmals mit verdünnter Natronlauge und Äther geschüttelt. Aus Alkohol kommt er in grünglänzenden Prismen. Dem Jodid haftet Krystallwasser hartnäckig an. Es wurde daher mit

[1]) Ann. Chem. 282, 377 (1894).

Natriumpikrat in das Pikrat verwandelt. Ausbeute an reinem Jodid bis 40% der Theorie.

6,724 mg gaben 0,760 ccm N bei 16° und 744 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,93	13,06 %.

Absorptionsstreifen: Hauptstreifen 523 $\mu\mu$.
Nebenstreifen 487 $\mu\mu$.

Kondensation von Cyaninhomologen mit Benzaldehyd.

Werden Cyanine in Pyridinlösung mit Benzaldehyd und einem Tropfen Piperidin erhitzt, so zeigen keine Farbenveränderung und erst nach langem Kochen geringe Zersetzung: Pseudoisocyanin, Isocyanin (Äthylrot), Pseudodicyanin (Pinacyanol), dagegen gibt 2-Methylisocyanin (dargestellt aus Chinaldinjodmethylat) sofortigen Umschlag der Farbe von Rot nach Blau. Mit Äther läßt sich ein blaues Pulver ausfällen, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol dunkelgrüne Krystalle bildet.

12,252 mg gaben 5,224 mg AgJ.

Berechnet für $C_{31}H_{30}N_2J$:		Gefunden:
J	22,81	23,05 %.

Zur Kohlenwasserstoffbestimmung wurde in das Pikrat verwandelt, das in feinen, dunkelgrünen Prismen krystallisiert.

8,139 mg gaben 20,089 mg CO_2 und 3,963 mg H_2O.

Berechnet für $C_{37}H_{31}N_5O_7$:		Gefunden:
C	67,57	67,34 %
H	4,75	5,44 „.

Das 4,4′-Dimethylpseudodicyanin gibt sofortigen Umschlag der Farbe von Blau nach Grün. Das Jodid ließ sich nicht gut krystallisiert erhalten. Das Pikrat bildet feine Nadeln.

I. 7,212 mg gaben 18,844 mg CO_2 und 3,716 mg H_2O.
II. 6,400 mg gaben 16,722 mg CO_2 und 3,034 mg H_2O.

	Berechnet für $C_{48}H_{41}N_5O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	71,18	71,28	71,28 %
H	5,10	5,76	5,30 „.

Also sind 2 Mol. Benzaldehyd in das Farbstoffmolekül eingetreten.

2. Zur Kenntnis des 2,4-Dimethylchinolins, des 2-Methyl-4-phenylchinolins und des 2,4,6-Trimethylchinolins;

von

Otto Fischer, G. Scheibe, P. Merkel und **R. Müller.**

Gelegentlich der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über Chinocyanine wurden deren Ausgangsmaterialien, 2,4-Dimethylchinolin, 4-Phenyl-2-methylchinolin, sowie 2,4,6-Trimethylchinolin bezüglich ihrer Darstellung und Eigenschaften etwas ausführlicher als bisher untersucht. Namentlich sind zahlreiche Abkömmlinge der obigen Basen mit aromatischen Aldehyden dargestellt worden. Diese Arbeiten hatten den Zweck, festzustellen, ob man mittels Aldehyden die beiden in 2- und 4-Stellung befindlichen Methylgruppen angreifen kann oder bloß die 2-Methylgruppe, wie dies bisher beim Chinaldin bekannt war. Bekanntlich reagiert Chinaldin mit Aldehyden viel leichter als 4-Methylchinolin (Lepidin). Es wurde nun gefunden, daß dies auch der Fall ist, wenn die Chinolinbasen gleichzeitig in 2- und 4-Stellung durch Methyle substituiert sind, es wird immer zuerst das 2-Methyl angegriffen, während das 4-Methyl erst bei viel energischerer Einwirkung reagiert, so daß man unter Umständen Dibenzalverbindungen erhält. Diese Resultate waren für die Aufklärung der Pinacyanole, Pseudodicyanine und Dicyanine von Wichtigkeit, da, wie die vorstehende Abhandlung zeigt, die Reaktionen mit Benzaldehyd wesentlich zur Feststellung der Konstitution beitrugen.

2,4-Dimethylchinolin, 2-Methyl-4-phenylchinolin und 2,6-Dimethyl-4-phenylchinolin.

Bearbeitet von **G. Scheibe.**

Zur Darstellung des 2,4-Dimethylchinolins bedienten wir uns zuerst der Methode von C. Beyer[1]), fanden aber, daß

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 401 (1886).

diese Methode bezüglich der Ausbeute an reiner Base bei weitem übertroffen wird von der Methode von Combes.[1])

Molekulare Mengen Acetylaceton und reines Anilin wurden gemischt und bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Die Masse erwärmt sich anfangs und beginnt langsam zu erstarren. Danach wurde sie zur völligen Vertreibung des gebildeten Wassers in einer flachen Schale auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Acetylacetonanilid zeigte den Schmp. 50—52°, ist also nahezu rein. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther wurde es in schönen weißen Blättchen vom Schmp. 52° gewonnen, die in schwach alkoholischer Kalilauge sich mit gelber Farbe lösen. Es ist nicht ratsam, die Mischung, wie Combes angibt, von vornherein zu erwärmen, da das Produkt dann nicht so rein ausfällt. Unnötig ist dann auch das Ausäthern des gebildeten Anilids nach W. Königs.[2]) Die Kondensation zum Dimethylchinolin geschah durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen mit der vierfachen Menge Schwefelsäure von 98%. Am Schluß der Reaktion wurde noch etwas 10 prozent. Anhydrid zugesetzt. Nach dem Erkalten wurde in Eiswasser gegossen, wonach sich alsbald der größte Teil des schwefelsauren Salzes der Base ausschied. Dieser Teil wurde abgenutscht, mit Natronlauge versetzt und die Base ausgeäthert, mit Kali getrocknet und rektifiziert. Hierbei ging fast ohne Vor- und Nachlauf das Dimethylinchinolin bei 264—266° über mit einer Ausbeute von 60%. Aus der vom schwefelsauren Salz abfiltrierten Mutterlauge konnten noch durch Übersättigen mit Natronlauge, Extrahieren mit Äther usw. noch weitere 15% Ausbeute gewonnen werden.

2-Methyl-4-phenylchinolin. Dieses wurde nach dem Verfahren von C. Beyer[3]) dargestellt, indem molekulare Mengen von Anilin und Benzoylaceton im Ölbade auf 150° während 2 Stunden erhitzt wurden. Das Anilid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei schöne gelbe Nadeln gewonnen wurden, bei 110°, es ist in Kalilauge unlöslich. Zur

---

[1]) Bull. Soc. chim. 49, 91 (1888).
[2]) Ber. 37, 1322 (1904).
[3]) Ber. 20, 1771 (1887).

Überführung in die Chinolinbase wurde die Substanz zunächst vorsichtig in die 6fache Menge Schwefelsäure (98%) eingetragen und dann 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis beim Eintragen einiger Tropfen der Masse in Wasser sich kein flockiger Niederschlag mehr abscheidet. Man goß in Eiswasser, saugte das Sulfat der Base, das in Lösung blau fluoresciert, ab, löste dieses in Wasser und versetzte mit Natronlauge. Die abgeschiedene Base wurde aus Äther in zentimeterlangen Prismen vom Schmp. 98—99° mit einer Ausbeute von 65% der Theorie erhalten.

2,6-Dimethyl-4-phenylchinolin. Paratoluidin und Benzoylaceton wurden analog der vorigen Vorschrift kondensiert. Das Benzoylacetonparatoluid bildet aus Alkohol hellgelbe Prismen vom Schmp. 92—93°. Es ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

7,736 mg gaben (nach Pregl) 0,373 ccm N bei 11° und 745 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}NO$:		Gefunden:
N	5,58	5,68.

Die Kondensation zur Chinolinbase wurde wie bei der vorherigen Verbindung ausgeführt. Es genügt die 5fache Menge konzentrierter Schwefelsäure. Beim Übersättigen mit Natronlauge schied sich die Base zunächst ölig ab, erstarrte aber bald; sie ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Essigäther; aus der alkoholischen Lösung schied sie sich auf Zusatz von Ammoniak in langen weißen Nadeln ab. Zur Analyse wurde sie in Ligroin umkrystallisiert. (Schmelzpunkt bei 77—78°.)

10,832 mg (im Vakuum getrocknet) gaben 0,558 ccm N bei 10° und 739 mm.

8,802 mg gaben 28,363 mg CO_2 und 5,272 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{15}N$:		Gefunden:
C	87,52	87,88%
H	6,49	6,70 „
N	6,00	6,04 „ .

2-Benzal-2,4-dimethylchinolin. Gleiche Moleküle Dimethylchinolin und Benzaldehyd wurden 8 Stunden auf 120° erhitzt. Die resultierende bräunliche Masse wurde aus 50prozent. Alkohol in gelblichen, warzenförmigen Krystallen erhalten, die

sich weder durch mehrmaliges Umkrystallisieren, noch durch Behandeln mit Tierkohle vollständig entfärben lassen. Dies gelingt aber durch Reinigen über das salzsaure Bad. Hierbei wurde in Alkohol gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das in Salzsäure schwerlösliche, in gelben Nadeln ausfallende Produkt wurde in heißem Wasser aufgenommen und tropfenweise mit Ammoniak versetzt. Die ausgefallenen Flocken gaben nun aus Alkohol farblose zu Warzen vereinigte Prismen vom Schmp. 120—121°. Die Base löst sich leicht in verdünnter Essigsäure.

11,892 mg gaben 38,438 mg CO_2 und 6,442 mg H_2O.
8,586 mg gaben 0,418 ccm N bei 6° und 735 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}N$:		Gefunden:
C	88,13	88,15 %
H	6,16	6,06 „
N	5,71	5,76 „ .

Das aus heißer verdünnter Salzsäure umkrystallisierte salzsaure Salz schmilzt bei 221—222°, nach vorherigem Sintern bei ca. 220°.

0,3401 g desselben verloren nach zweistündigem Trocknen im Toluolbade 0,0391 g, wonach das Gewicht konstant blieb. Zur Chlorbestimmung wurden 0,2678 g in heißem Wasser gelöst und die Base mit Ammoniak gefällt. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure neutralisiert und mit $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung titriert (mit Kaliumchromat als Indicator). Verbraucht wurden 8,58 ccm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}NHCl + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	11,3	11,5 %
Cl	11,16	11,36 „ .

Pikrat. Dieses in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton sehr schwer lösliche Salz wurde aus heißer alkoholischer Lösung in feinen gelben Nadeln gewonnen. Zersetzt sich beim Erhitzen von 233—239°.

4,807 mg gaben 0,490 ccm N bei 11° und 735 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4O_7$:		Gefunden:
N	11,81	11,85 %.

Dibenzal-2,4-dimethylchinolin. 5 g Dimethylchinolin, 10 g Benzaldehyd und 0,25 g Chlorzink wurden 1—2 Stunden auf 170—180° erhitzt, die dunkle harzige Masse mit 10 prozent. Essigsäure, dann mit Wasser ausgekocht, Rückstand mit Äther

aufgenommen, die Ätherlösung mit Tierkohle geschüttelt. Der Ätherrückstand, anfangs harzig, erstarrte nach und nach zu Warzen von bräunlicher Farbe. Aus Petroläther wurden gelbliche Warzen oder Krusten gewonnen vom Schmp. 118°. Die Substanz ist in den meisten Lösungmitteln leicht löslich, nur sehr schwach basisch. In Eisessig löst sie sich schön gelb mit grüner Fluorescenz.

0,2340 g gaben 8,9 ccm N bei 22° und 742 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{19}N$:	Gefunden:
N 4,3	4,6 %.

2-o-Nitrophenyloxybenzyl-2,4-dimethylchinolin. Diese Substanz wurde aus molekularen Mengen Dimethylchinolin und Orthonitrobenzaldehyd wie die vorhergehende dargestellt. Sie bildet aus Alkohol feine weiße Nadeln vom Schmp. 138°, die sich am Licht rasch gelb färben. Sie löst sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe. Aus Benzol krystallisiert sie mit Krystallbenzol. Sie entsteht durch aldolartige Addition der Komponenten.

0,1935 g (bei 110° getrocknet) gaben 15,8 ccm N bei 14° und 742 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden:
N 9,1	9,48 %.

2,4-Diorthonitrobenzal-2,4-dimethylanilin. Erhitzt man die Monoorthobenzalverbindung mit einem weiteren Molekül Orthonitrobenzaldehyd etwa 4 Stunden auf 130°, so erhält man die Diorthonitrobenzalverbindung, die zum Unterschied von der Monobenzalverbindung sich nicht mehr in verdünnter Salzsäure löst, also in ihrem basischen Charakter sehr abgeschwächt ist. Es wurde daher das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salzsäure digeriert und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen, darauf mit wenig Pyridin aufgenommen, woraus sich ein gelbliches, krystallinisches Pulver abschied, das den Schmp. 230° zeigte.

4,638 mg gaben 0,399 ccm N bei 7° und 741 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{17}N_3O_4$:	Gefunden:
N 10,0	10,24 %.

Über die Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf 2-Methyl-4-phenylchinolin.

Bearbeitet von **Paula Merkel.**

Es zeigte sich, daß hierbei die Aldehyde ebenfalls verschieden einwirken. Während Benzaldehyd eine Benzalverbindung gibt, entstehen z. B. bei der Einwirkung von Ortho- und Paranitrobenzaldehyd zunächst aldolartige Additionsprodukte, die sich aber leicht in die Benzalverbindungen überführen lassen (durch Kochen mit Essigsäureanhydrid).

Benzal-2-methyl-4-phenylchinolin. Dies wurde durch 4—5 stündiges Erhitzen molekularer Mengen der Komponenten auf 130° als eine harzige Masse erhalten. Das Harz wurde mit wenig kaltem Alkohol digeriert, der unverändertes 2-Methyl-4-phenylchinolin und Benzaldehyd entfernte. Das schwer lösliche Kondensationsprodukt erstarrte dann nach einigem Reiben. Zur Reinigung wurde es zunächst in das salzsaure Salz übergeführt, das durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure in langen gelben Nadeln gewonnen wurde, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein waren. Ausbeute 80%.

14,484 mg (bei 110° getrocknet) gaben 6,112 mg AgCl.
15,020 mg gaben 6,408 mg AgCl.

Berechnet für $C_{23}H_{18}NCl$:		Gefunden:	
Cl	10,32	10,44	10,55 %

Zur Gewinnung der Base wurde das Salz in heißem verdünnten Alkohol gelöst und noch heiß tropfenweise mit Ammoniak versetzt, wobei farblose, glänzende Nadeln ausfielen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (bei Gegenwart von einigen Tropfen Ammoniak) bei 114—115° schmolzen.

7,584 mg gaben 24,762 mg CO_2 und 3,702 mg H_2O.
14,058 mg gaben 0,623 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{17}N$:		Gefunden:
C	89,85	89,66 %
H	5,57	5,50 „
N	4,6	4,9 „

o-Nitrophenyloxybenzyl-2-methyl-4-phenylchinolin. Dieses aldolartige Additionsprodukt bildet sich beim

längeren Erhitzen von molekularen Mengen 2-Methyl-4-phenylchinolin und o-Nitrobenzaldehyd auf 120—130°. Nach dem Erkalten wurden durch Verreiben mit etwas Alkohol reinweiße Kryställchen gewonnen, die nach dem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol den Schmp. 136—137° zeigten. Ausbeute 70%. Die weiße Verbindung färbt sich am Licht rasch gelblich.

9,552 mg (bei 110° getrocknet) gaben 22,554 mg CO_2 und 3,650 mg H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_3$:		Gefunden:
C	74,57	74,84 %
H	4,90	4,97 „ .

p-Nitrophenyloxybenzyl-2-methyl-4-phenylchinolin. Diese Verbindung wurde ebenso dargestellt wie die vorhergehende. Man muß die Temperatur dabei genau einhalten, da beim Erhitzen über 130° viel Harz entsteht. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen, voluminösen Nadeln und zeigt, da sie Krystallwasser enthält, einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 90 und 100°. Sie wurde erst längere Zeit bei 60—70° getrocknet, darauf im Toluolbad geschmolzen und zeigte dann, aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt von 137°.

7,360 mg gaben 20,074 mg CO_2 und 3,368 mg H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_3$:		Gefunden:
C	74,57	74,40 %
H	4,90	5,12 „ .

Zur Kenntnis des 2,4,6-Trimethylchinolins.

Bearbeitet von **R. Müller** und **Paula Merkel.**

Diese Base, die für die Herstellung der Dicyanine das Ausgangsprodukt bildet, wurde von uns etwas genauer untersucht, wodurch die Angaben von Pfitzinger[1]) ergänzt wurden. Wir arbeiteten zunächst zur Darstellung der Base nach Pfitzingers Verfahren, gaben dasselbe aber bald auf, da sowohl Ausbeute und Reinheit der Base zu wünschen übrig ließen. Daher wurde das vorzügliche Verfahren von Combes eingeschlagen. Molekulare Mengen von p-Toluidin und Acetylaceton wurden gemischt und langsam angewärmt, darauf zu-

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 41 (1888).

erst eine Stunde auf dem Wasserbad, später noch ebenso lange bei 115—120° im Ölbade erhitzt. Die beim Erkalten resultierende gelbliche harte Masse wurde feingepulvert in die 7fache Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure langsam eingetragen, wobei zunächst die Temperatur durch Kühlen mit Wasser niedriggehalten ward. Nach etwa 2stündigem Stehen erhitzte man nun die dunkle Masse $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad, ließ abkühlen und goß vorsichtig in Eiswasser. Dann wurde kalt mit Ätzkali, zuletzt mit Ammoniak neutralisiert, wobei die Base in Flocken ausfiel. Zur Reinigung kann man die Base entweder mit überhitztem Wasserdampf behandeln oder durch direkte Destillation gewinnen. Die Ausbeute beträgt über 90%. Pfitzinger stellte das saure Sulfat, das Platindoppelsalz, das Dichromat und das Pikrat der Base dar.

Von uns wurden noch folgende Salze analysiert.

Bromwasserstoffsaures Trimethylchinolin. Durch Auflösen in warmer verdünnter Bromwasserstoffsäure gewonnen, bildet dieses Salz schöne weiße Nadeln, die, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten, sich beim Erhitzen bei ca. 265—270° zersetzten.

12,612 mg (bei 110° getrocknet) gaben 9,564 mg AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{14}NBr$:		Gefunden:
Br	31,72	32,05 %

Goldsalz. Dieses aus heißer salzsaurer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Goldchlorid gewonnene Salz bildet schöne gelbe Nadeln, die bei 140° unter Zersetzung schmelzen.

0,3412 g gaben 0,1313 g Au.

Berechnet für $C_{12}H_{14}NCl_4Au$:		Gefunden:
Au	38,57	38,48 %

Pikronolat. Gleiche Moleküle Trimethylchinolin und Pikrolonsäure wurden in heißem Alkohol zusammengebracht, wobei ein schwer lösliches Salz in schönen gelben Nadeln sich abscheidet. Dieses wurde aus Benzol–Alkohol umkrystallisiert und im Toluolbad getrocknet.

7,212 mg gaben 16,060 mg CO_2 und 3,452 mg H_2O.
0,0972 g gaben 13,7 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{21}N_5O_5$:		Gefunden:
C	60,67	60,76 %
H	4,86	5,35 „
N	16,1	16,27 „.

Das Pikronolat beginnt bei 237° sich dunkel zu färben und wird bei ca. 245° unter Aufblähen flüssig.

2,4,6-Trimethylchinolinchloräthylat. Durch Umsetzen des Jodäthylats in wässeriger Lösung mit Chlorsilber gewonnen, bildet dieses Produkt, aus wenig absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther gewonnen, schöne weiße Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen und sich bei 247° zersetzen.

0,3142 g gaben (bei 110° getrocknet) 0,1906 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{18}NCl$:		Gefunden:
Cl	15,07	15,0 %.

2,4,6-Trimethylbromäthylat. Dieses wurde analog dem vorigen gewonnen, krystallisiert aus wenig Alkohol in Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösen und bei 246° zersetzen.

0,5439 g (lufttrocken) verloren bei 110° 0,0326 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{18}NBr + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,04	5,98 %.

0,1848 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,1233 g AgBr.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	28,57	28,33 %.

Monobenzal-2,4,6-trimethylchinolin. Molekulare Mengen von Trimethylchinolin und Benzaldehyd wurden 4 Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Es resultierte eine zähflüssige bräunliche Masse, die zunächst zur Entfernung des unangegriffenen Benzaldehyds und der Base mit überhitztem Wasserdampf behandelt wurde. Der Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und mit Salzsäure versetzt, worauf sich das salzsaure Salz der Benzalverbindung in gelbgrauen Schuppen abschied. Diese wurden in heißem Wasser gelöst, dann durch Zusatz von Ammoniak die Base als nahezu weißes Krystallpulver gefällt. Aus wenig Benzol wurden weiße Nadeln vom Schmp. 106° erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr schwer in Wasser.

0,1061 g gaben 0,3408 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.
0,2784 g gaben 13,4 ccm N bei 19° und 741 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N$:		Gefunden:
C	88,0	87,6 %
H	6,6	7,0 „
N	5,4	5,48 „.

Salzsaures Salz. Dieses ist sowohl in Alkohol wie in kaltem Wasser schwer löslich. Es zersetzt sich bei ca. 210°.

0,2131 g gaben (bei 110° getrocknet) 0,1058 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{18}NCl$:		Gefunden:
Cl	12,0	12,27 %.

Pikrat des Benzal-2,4,6-trimethylchinolins. Die heiße Lösung der Base in Alkohol schied mit heißer Pikrinsäurelösung ein sehr lösliches, in mikroskopischen gelben Nadeln oder Sternchen krystallisierendes Pikrat ab, das fast unlöslich in Wasser, Benzol, Äther sich ziemlich leicht in Eisessig löst. Zersetzt sich bei ca. 223°.

0,1411 g gaben (bei 110° getrocknet) 14,2 ccm N bei 17° und 739 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{20}N_4O_7$:		Gefunden:
N	11,48	11,40 %

Dibenzal-2,4,6-trimethylchinolin. 3 g Base wurden mit 5 g Benzaldehyd und 0,25 g $ZnCl_2$ zunächst eine Stunde auf 130°, dann noch $1^1/_2$ Stunde auf 160—170° erhitzt. Die zähe Masse wurde nun wiederholt mit 10 prozent. Essigsäure ausgekocht, worin sich sowohl die nicht angegriffene Base als auch die gleichzeitig gebildete Monobenzalverbindung leicht löst, während die sehr wenig basische Dibenzalverbindung darin unlöslich ist. Letztere — ein braunes zähes Harz — nahm man mit wenig Pyridin, dem man etwas Wasser zusetzte, auf, das nach tagelangem Stehen bräunliche Warzen abschied, die man mit Petroläther wusch und auf Ton abpreßte. Aus wenig Benzol (Tierkohle) gewann man schöne hellgelbe Prismen mit Krystallbenzol. Letzteres verflüchtigt sich durch Erhitzen auf dem Wasserbade alsbald, wonach die Krystalle die Farbe meist verlieren und nur noch schwach gelblich sind. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Pyridin, schwerer in Petroläther. Diese Lösungen fluorescieren blau. In verdünnter Salzsäure löst sie

sich nur wenig mit hellgelber Farbe, in Eisessig tiefgelb mit grüner Fluorescenz. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird sie nur langsam mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen. Der Schmelzpunkt wurde bei 127° beobachtet.

0,2281 g gaben 0,7513 g CO_2 und 0,1248 g H_2O.
0,2532 g gaben 9,5 ccm N bei 15° und 728 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{21}N$:		Gefunden:
C	89,91	89,85 %
H	6,05	6,12 „
N	4,0	4,3 „.

Pikrat. Molekulare Mengen der Dibenzalverbindung und Pikrinsäure wurden in siedendem Alkohol zusammengegeben und noch eine Weile gekocht. Der anfangs ausfallende gelbe, sehr schwer lösliche Niederschlag wird dabei nach und nach mikrokrystallinisch. Die Substanz ist nahezu unlöslich in Wasser und Alkohol, wurde daher nur mit heißem Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet; sie färbt sich beim Erhitzen von 200° an dunkel und zersetzt sich total bei ca. 280°.

0,2672 g gaben 22,0 ccm N bei 15° und 742 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{24}N_4O_7$:		Gefunden:
N	9,72	9,53 %.

Pikronolat. 0,3 g der Dibenzalverbindung und 0,3 g Pikrolonsäure wurden in heißer alkoholischer Lösung gemischt. Es fällt ein gelber, feinkrystalliner Niederschlag aus, der sich in Wasser und Äther kaum, in Eisessig leicht löst. Aus verdünnter Essigsäure gewann man schöne gelbe Nadeln, die sich bei ca. 270° zersetzen.

0,2154 g gaben 21,6 ccm N bei 15° und 743 mm.

Berechnet für $C_{36}H_{30}N_5O_5$:		Gefunden:
N	11,46	11,6 %.

2,4,6-Trimethylchinolin und Orthonitrobenzaldehyd. Erhitzt man molekulare Mengen der Komponenten auf 120—130° während etwa 3—4 Stunden im Ölbade, so erhält man eine gelbliche Masse, die mit wenig Alkohol gewaschen wurde und dann mehrere Male aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert wurde. Man erhielt so weiße Nädelchen,

die sich am Licht rasch gelb bis bräunlich färbten und bei 154° schmolzen. Die Substanz löst sich ziemlich leicht und fast farblos in verdünnter Salzsäure. Nach der Analyse ist sie aldolartig und kann als Orthonitrophenyloxybenzyl-2,4,6-trimethylchinolin bezeichnet werden.

0,354 mg gaben 16,40 mg CO_2 und 3,202 mg H_2O.
0,1242 mg gaben 10,3 ccm N bei 25° und 740 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2O$:		Gefunden:
C	70,77	70,44 %
H	5,63	5,64 „
N	9,21	9,25 „ .

o-Nitrobenzal-2,4,6-trimethylchinolin. Kocht man das vorherige, bei 154° schmelzende Produkt mit überschüssigem Acetanhydrid etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler, so erhält man beim Erkalten und Reiben der intensiv gelben Lösung eine gelbe krystallinische Abscheidung, die, aus Alkohol umkrystallisiert, in kleinen gelben Nadeln vom Schmp. 138° gewonnen wurde. Sie sind nur sehr schwach basisch und lösen sich daher nur schwer in verdünnten Säuren, und zwar mit gelber Farbe. Ebenso in Eisessig mit gelber Farbe löslich; setzt man dazu etwas Zinkstaub, so färbt sich die Masse tief rot.

7,110 mg gaben 19,446 mg CO_2 und 3,246 mg H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_3$:		Gefunden:
C	74,96	74,63 %
H	5,30	5,13 „ .

2,4,6-Trimethylchinolin und p-Nitrobenzaldehyd-p-nitrophenyloxybenzyl-2,4,6-trimethylchinolin. Dieses Produkt wurde genau wie die Orthonitroverbindung gewonnen. Es krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Nadeln, die viel lichtbeständiger sind als die Orthoverbindung und bei 132° schmelzen.

0,608 mg gaben 17,252 mg CO_2 und 3,512 mg H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,77	71,2 %
H	5,63	5,94 „ .

p-Nitrobenzal-2,4,6-trimethylchinolin. Kocht man die vorherige Verbindung mit Essigsäureanhydrid, so wird ihr Wasser entzogen, und beim Erkalten erhält man schöne intensiv

gelbe Nadeln, die aus wenig Alkohol umgelöst wurden. Die Verbindung, die nur schwach basisch ist, schmilzt bei 179°.

7,522 mg gaben 20,676 mg CO_2 und 3,590 mg H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_2$:		Gefunden:
C	74,96	75,00 %
H	5,30	5,34 „ .

Tetrahydro-2,4,6-trimethylchinolin. 10 g Trimethylchinolin wurden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und die vierfache Menge des berechneten Natriums langsam in kleinen Stückchen zugesetzt. Die Masse wurde nun vorsichtig mit Wasser versetzt und dann verdünnte Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzugefügt. Beim Eindampfen schied sich das salzsaure Salz krystallinisch ab und wurde abgenutscht. Im Filtrat desselben erzeugte Alkali eine ölige Abscheidung, die neben unverändertem Trimethylchinolin noch eine andere ölige Base enthielt, die noch nicht näher untersucht wurde. Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser und wird hieraus durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt. Es bildet farblose Nadeln und zersetzt sich bei 236—238°.

12,944 mg gaben 8,976 mg AgCl.
20,344 mg gaben 13,952 mg AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}NCl$:	Gefunden: I.	II.
Cl	16,76	17,16	16,96 %.

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Quecksilberchlorid und mit Chlorzink schwer lösliche, in feinen Nadeln krystallisierende Doppelsalze. Die Base fällt aus der Lösung in Salzsäure mit Ammoniak als weiße, krystallinische Flocken, die sowohl aus heißem Wasser wie aus verdünntem Alkohol in langen weißen Nadeln gewonnen werden können. Die Base läßt sich auch durch Destillation mit Wasserdampf reinigen und schmilzt bei 80°. Die Ausbeute betrug 4 g. Ein Versuch, diese durch Reduktion des Trimethylchinolins mit siedendem Amylalkohol und Natrium zu verbessern, gab kein günstigeres Resultat.

6,716 mg gaben 20,278 mg CO_2 und 5,988 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{17}N$:		Gefunden:
C	82,23	82,35 %
H	9,78	9,97 „ .

Pikrat der Base. Molekulare Mengen von Base und Pikrinsäure wurden in ätherischer Lösung zusammengebracht; es fiel ein gelbes krystallinisches Pikrat aus, das aus verdünntem Alkohol in feinen gelben Nadeln gewonnen wurde, die bei 136° schmolzen.

7,948 mg gaben 15,55 mg CO_2 und 3,528 mg H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_4O_7$:		Gefunden:
C	53,45	53,39 %
H	4,99	4,97 „ .

Pikronolat. Die Hydrobase wurde in heißer alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Pikrolonsäure zusammengebracht. Das in Alkohol schwer lösliche gelbe krystallinische Produkt zersetzt sich bei raschem Erhitzen ziemlich scharf bei 224°.

5,872 mg gaben 12,870 mg CO_2 und 2,958 mg H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{25}N_5O_5$:		Gefunden:
C	60,11	59,80 %
H	5,73	5,64 „ .

Acetyltetrahydro-2,4,6-trimethylchinolin. Die Hydrobase wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt und mit Wasser versetzt. Es fiel ein Öl aus, das beim Reiben mit dem Glasstab bald erstarrte. Aus verdünntem Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 74—75° gewonnen. In Wasser und kalten verdünnten Säuren unlöslich, wird der Körper durch Erwärmen mit Salzsäure in die Komponenten gespalten. In Benzol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff löst sich die Acetylverbindung leicht.

6,756 mg gaben 19,172 mg CO_2 und 5,364 mg H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{19}NO$:		Gefunden:
C	77,74	77,41 %
H	8,39	8,80 „ .

Nitrosamin der Tetrahydrobase. Setzt man zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes verdünnte Natriumnitritlösung, so fällt ein helles Öl aus, das mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Es wurde anfangs auf keine Weise zur Krystallisation gebracht. Dies geschah erst nach längerem Stehen bei Winterkälte, wobei

regelmäßig ausgebildete gelbliche Tafeln erhalten wurden, die bei ca. 50° schmolzen. Die Substanz gibt die Liebermannsche Reaktion.

6,930 mg gaben 17,878 mg CO_2 und 4,938 mg H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C	70,59	70,39 %
H	7,89	7,97 „.

3. Über die Einwirkung von Furfurol auf primäre Anilinbasen und aromatische Aminosäuren;

von

Otto Fischer, A. Balling und **R. Aldinger.**

Arbeiten, die zum Teil mehr als 10 Jahre zurückliegen, ergaben bezüglich der Reaktion des Furfurols mit gewissen Anilinbasen Resultate, die es wünschenswert machten, die bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiete etwas zu ergänzen. Furfurol verhält sich bekanntlich gegenüber Aminbasen oft wie ein aromatischer Aldehyd. So fand O. Fischer[1]) schon vor 40 Jahren, daß sich aus Dimethylanilin, Furfurol und Chlorzink ein dem Leukomalachitgrün analoges Produkt bildet, während andererseits Chalmot[2]) die einfachen, den Benzalanilinen (Schiffschen Basen) entsprechenden Furalaniline gewinnen konnte. Andererseits zeigte H. Schiff in zwei wichtigen Arbeiten[3]), daß sich bei manchen der Reaktionen des Furfurols mit Aminbasen recht komplizierte Prozesse abspielen, wie dies bei der Einwirkung von Furfurol auf Anilin und Anilinsalze schon vorher durch Stenhouse bekannt geworden war. Die letztere Reaktion von Stenhouse führt zu roten Farbstoffen, die in mancher Beziehung Ähnlichkeit mit den Cyaninen aufweisen. Jene sind bekanntlich durch die schönen Untersuchungen von Th. Zincke und G. Mühl-

[1]) Ann. Chem. **206**, 141 (1880).
[2]) Ann. Chem. **271**, 11 (1892).
[3]) Ann. Chem. **201**, 355 und **239**, 349 (1880 und 1887).

hauser[1]), von W. Dieckmann und L. Beck[2]), sowie von W. König[3]) dahin aufgeklärt worden, daß bei ihrer Bildung der Furanring gesprengt wird, und der farbige Charakter durch die Anhäufung von Doppelbindungen entsteht.

Die Stenhouseschen Farbstoffe sind aber bisher hauptsächlich in ihren Salzen bekannt geworden, von den entsprechenden Basen weiß man fast nichts, da die Farbstoffe mit Alkalien keine glatte Umsetzung geben, sondern meist unerquickliches Harz.

Es wurde nun schon vor 10 Jahren von mir und A. Balling[4]) gefunden, daß aus o-Nitro-p-toluidin und o-Nitranilin mit Furfurol in verhältnismäßig geringer Ausbeute braungelbe, krystallisierte Farbbasen entstehen, deren Salze in Lösung schön violettrot gefärbt sind. Die Untersuchung ergab die Gewißheit, daß hier in der Tat die gesuchten Farbbasen der Stenhouseschen Farbstoffe vorliegen mußten. Es wurde nun die Untersuchung insoweit erweitert, daß andere Substituenten (wie Chlor, Carboxyl usw.) in das Molekül des Anilins gebracht wurden, um zu finden, ob auch hierdurch der normale Verlauf der Schiffschen Reaktion geändert werde. Dabei ergab sich, daß o- und p-Chloranilin, p-Nitranilin, m-Nitroorthotoluidin, p-Nitroorthotoluidin, Nitroxylidin (1,3,4,6) die normalen Schiffschen Furalkörper geben, Dinitranilin (1,2,4) und Tribromanilin (1,2,4,6) blieben bei der Einwirkung von Furfurol meist unverändert, Ortho- und Metanitranilin, sowie die 3 Aminobenzoesäuren auch ohne Zusatz von Säuren oder Salzen die den Stenhouseschen Körpern analogen Verbindungen geben. Bezüglich der 3 Aminobenzoesäuren wurde dabei gefunden, daß, während die Metasäure direkt einen roten Farbstoff gibt, so daß deren Carboxyl als farbbildende Säure funktioniert — ein Resultat, das auch schon von H. Schiff erhalten wurde — im Gegensatz dazu die Ortho- und Paraaminobenzoesäure hauptsächlich wenig gefärbte Farbbasen ergeben, die erst durch Zusatz von Mineralsäuren die roten Salze liefern. Am wenigsten gefärbt (nur schwach graugelb) ist das Kondensations-

[1]) Ber. 38, 3824 (1905).
[2]) Ber. 38, 4122 (1905).
[3]) Dies. Journ. [2] 72, 555 (1905).
[4]) Dissertation, Erlangen (1905).

produkt aus Anthranilsäure und Furfurol, woraus man den Schluß ziehen muß, daß die den Stenhouseschen Farbstoffen zugrunde liegenden Basen nur wenig gefärbt sind, erst die Salzbildung bedingt den starken Farbencharakter (Halochromie).

Versuchsteil.

o-Nitranilin und Furfurol. 5 g reines o-Nitranilin und 3 g frischdestilliertes Furfurol wurden etwa 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, und nach dem Abkühlen die braune harzige Masse mit 30 ccm absolutem Alkohol übergossen. Nach längerem Stehen — oft erst nach 2—3 Tagen — schieden sich etwa 1 g braune Krystalle ab, die mit Alkohol gewaschen wurden. Die Mutterlauge enthielt viel Harz, woraus nur noch wenig krystallisiertes Produkt gewonnen werden konnte. Zur Reinigung wurde die Base in wenig Pyridin gelöst und absoluter Alkohol bis zur Trübung zugesetzt, worauf sich langsam kleine braune Säulen oder Platten abschieden. Auch aus viel Alkohol läßt sich die Substanz rein erhalten. Die Substanz ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, mit Ausnahme von Pyridin, sie schmilzt unter Zersetzung bei ca. 149°. Die Base gibt mit konzentrierten Mineralsäuren tiefviolette Lösungen, die sich aber bald unter Zersetzung der Substanz entfärben, ebenso zersetzt sich der Körper rasch beim Erwärmen mit Eisessig.

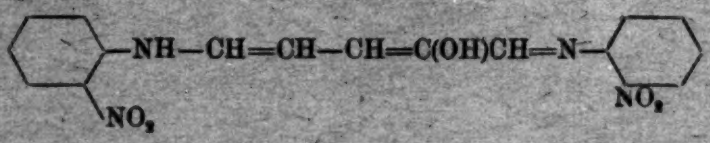
0,1452 g (im Toluolbad getrocknet) gaben 0,3057 g CO_2 und 0,0544 g H_2O.

0,1682 g gaben 0,3557 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.

0,1615 g gaben 23,1 ccm N bei 18° und 732 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_5$:		Gefunden:		
C	57,6	57,4	57,69	%
H	3,98	4,2	4,1	„
N	15,8	16,1	—	„.

Die Verbindung entsteht demnach aus 2 Mol. o-Nitranilin und 1 Mol. Furfurol unter Austritt von H_2O. Der Analogie gemäß ist sie als das Di-o-nitranilid des Oxyglutaconaldehyds von folgender Struktur zu bezeichnen:



m-Nitroparatoluidin und Furfurol. Die aus 2 Mol. m-Nitro-p-toluidin und 1 Mol. Furfurol unter Austritt von 1 Mol. H_2O entstehende Verbindung $C_{19}H_{18}N_4O_5$ läßt sich entweder genau so darstellen wie die vorhergehende oder durch langes Kochen der konzentrierten alkoholischen Lösung der Komponenten, wobei sich die sehr schwer lösliche Verbindung schon teilweise in der Hitze in roten Kryställchen abscheidet. Die Ausbeute ist auch hier ziemlich gering, indem immer beträchtliche Harzbildung eintritt. Sie wurde aus mit Alkohol verdünntem Pyridin in leuchtend zinnoberroten feinen Prismen gewonnen, die sich bei ca. 175° zersetzen. Die Verbindung ist äußerst schwer in Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther, Aceton löslich, leicht in Pyridin oder Chinolin. Die Lösungen färben sich mit Mineralsäuren intensiv rotviolett.

0,1118 g gaben 0,2438 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.
0,1484 g gaben 0,3257 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.
0,1167 g gaben 15,2 ccm N bei 17° und 729 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_4O_5$:		Gefunden:	
C	59,67	59,47	59,87 %
H	4,74	4,96	4,81 „
N	14,66	14,71	— „.

Die Substanzen waren im Toluolbade getrocknet. Die Verbindung ist also das vollkommene Analogon der vorhergehenden und als das Di-o-nitro-p-methylanilid des Oxyglutaconaldehyds zu bezeichnen.

Salzsaures Salz. 1 g der Base wurde in 500 ccm lauwarmem Eisessig gelöst, dann abgekühlt, filtriert und in die klare Lösung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbt sich prächtig violett und scheidet ein dunkelschwarzviolettes Pulver ab, das sich in Alkohol oder warmem Eisessig mit carmoisinroter Farbe löst. Diese Lösungen zersetzen sich langsam schon in der Kälte, rasch beim Erhitzen. Da das Salz auch beim Trocknen auf dem Wasserbad sich ändert, wurde es nach Abwaschem mit kaltem Eisessig rasch mit Wasser gewaschen und längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1443 g gaben 0,0472 g AgCl.
0,1948 g gaben 0,0627 g AgCl.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_4O_5HCl$:	$C_{19}H_{18}N_4O_5HCl+H_2O$:	Gefunden:	
Cl 8,5	8,1	8,1	8,0 %.

Möglicherweise enthält also das Salz ein Molekül Krystallwasser.

Metanitranilin und Furfurol. Nach H. Schiff (a. a. O.) vereinigt sich m-Nitranilin mit Furfurol in alkoholischer Lösung kalt behandelt zu einem Additionsprodukt.[1]) Kocht man aber z. B. 10 g m-Nitranilin mit 5 g Furfurol in 100 ccm absolutem Alkohol, so scheiden sich nach etwa 4 stündigem Kochen schon in der Hitze braungelbe Kryställchen ab, die bald ein starkes Stoßen der Flüssigkeit verursachen. Sie werden daher abfiltriert, und die Mutterlauge wird weitergekocht, wobei noch mehr des schwer löslichen Produkts gewonnen wurde. Die vereinigten Mengen wurden aus Pyridin–Alkohol umkrystallisiert und so orangefarbige Nädelchen gewonnen, die unter Zersetzung bei 212—215° schmolzen, sehr schwer löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln. Mit konzentrierten Säuren gibt die Verbindung die charakteristische violette Färbung und ist auch hinsichtlich der Löslichkeit und Zersetzlichkeit den aus o-Nitroanilin und m-Nitro-p-toluidin erhaltenen Substanzen vollkommen analog.

0,1301 g gaben 0,2735 g CO_2 und 0,0489 g H_2O.
0,0964 g gaben 14,1 ccm N bei 24° und 743 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_6$:		Gefunden:
C	57,6	57,3 %
H	3,98	4,2 „
N	15,8	16,3 „ .

Verbindungen von Furfurol mit p-Nitranilin, Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$) Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) und Nitroxylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$).

Im Gegensatz zum o- und m-Nitranilin geben diese Nitroamine nur normale Furalverbindungen, was besonders beim p-Nitro-o-toluid auffallend ist, da hier die Stellung der Nitrogruppe zur Amidogruppe dieselbe ist wie beim Metanitranilin.

Fural-p-nitranilin. 8 g p-Nitranilin wurden mit 5 g Furfurol in konzentrierter methyl- oder äthylalkoholischer Lösung etwa $^1/_2$ Stunde gekocht. Beim Erkalten schieden sich in guter Ausbeute goldgelbe Nadeln ab, die nach nochmaligem

[1]) Beim Übergießen des m-Nitranilins mit Furfurol färbt sich die Masse intensiv rot.

Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 139—140° schmolzen. Mit konzentrierter Salzsäure tritt keine Rotfärbung ein; wird aber einige Zeit mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so spaltet sich die Verbindung in die Komponenten. Setzt man z. B. zur alkoholischen Lösung warme Salzsäure und etwas Anilin, so erhält man sofort die rote Furfurolreaktion.

0,1279 g gaben 0,2854 g CO_2 und 0,0473 g H_2O.
0,1018 g gaben 11,7 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_3$:		Gefunden:
C	61,07	60,9 %
H	3,7	4,1 „
N	13,0	13,3 „.

Fural-m-nitro-o-toluidin, ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$): 8 g m-Nitro-o-toluidin (Schmp. 127°) wurden mit 5 g Furfurol in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und längere Zeit stehen gelassen. Es krystallisierten gelbe, aus feinen Nadeln bestehende Warzen vom Schmp. 130°. Die Verbindung gibt mit Salzsäure und Anilin die Furfurolreaktion.

0,1393 g gaben 0,3201 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
0,1588 g gaben 17,4 ccm N bei 20° und 731 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_3$:		Gefunden:
C	62,6	62,67 %
H	4,4	4,7 „
N	12,2	12,3 „.

Fural-p-nitro-o-toluidin, ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). Obschon beim p-Nitro-o-toluidin die Nitro- und Aminogruppe dieselbe Stellung wie beim m-Nitranilin einnehmen, entsteht hier mit Furfurol eine normale Furalverbindung, die man leicht in schönen gelben Nädelchen erhält, wenn man gleiche Moleküle Furfurol und p-Nitro-o-toluidin in konzentrierter alkoholischer Lösung zusammenbringt. Die Krystallisation beginnt nach einigen Minuten und erfüllt bald breiartig die ganze Lösung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewann man schöne gelbe Prismen vom Schmp. 75°, die sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die Komponenten spalten.

0,1512 g gaben 0,3464 g CO_2 und 0,0627 g H_2O.
0,1565 g gaben 17,0 ccm N bei 19° und 734 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_3$:		Gefunden:
C	62,6	62,5 %
H	4,4	4,6 „
N	12,2	12,26 „.

Furalnitroxylidin ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). Auch aus diesem Homologen des Metanitranilins bildet sich mit Furfurol die normale Furalverbindung, wenn man die Komponenten in konzentrierter alkoholischer Lösung stehen läßt. Es scheiden sich dabei hellgelbe durchsichtige Tafeln vom Schmp. 124° ab, deren alkoholische Lösung auf Zusatz von Salzsäure und Anilin sehr schön die Stenhousesche Reaktion gibt.

0,1494 g gaben 0,3469 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.
0,1532 g gaben 15,5 ccm N bei 22,5° und 738 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$:		Gefunden:
C	63,9	63,7 %
H	4,96	5,0 „
N	11,48	11,68 „.

Fural-p-amidodimethylanilin. Gleiche molekulare Mengen frisch hergestelltes p-Aminodimethylanilin und Furfurol wurden gemischt, wobei sich zunächst eine klare Lösung ergab, die aber ziemlich rasch unter Erwärmen zu einer gelben Masse erstarrte. Die harte Masse wurde pulverisiert und mit Äther aufgenommen. Aus dieser Lösung schieden sich langsam schöne goldgelbe Prismen vom Schmp. 100—101° ab. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; sie wird durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in ihre Komponenten gespalten.

0,0940 g gaben 11,0 ccm N bei 25° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O$:		Gefunden:
N	13,08	13,16 %.

Es wurde auch noch festgestellt, daß o- und p-Chloranilin sich gegen Furfurol ohne Zusatz der salzsauren Salze normal verhalten und nur Furalverbindungen geben.

Fural-o-chloranilin. Gleiche molekulare Mengen von o-Chloranilin und Furfurol wurden gemischt. Nach kurzer Zeit schieden sich Wassertröpfchen ab, wobei sich das Gemisch unter Erwärmen milchig trübte. Nach einigem Stehen wurde das Gemisch in einer Kältemischung abgekühlt, wobei es zu einer schwach gelblichen Masse erstarrte. Diese wurde mit Fließpapier scharf abgepreßt und aus wenig Alkohol umkrystallisiert, wobei schwach gelbliche Prismen vom Schmp. 66

bis 67° resultierten, die in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich sind. Beim Übergießen mit Salzsäure tritt keine Rotfärbung ein, wohl aber auf Zusatz von Anilin und Erwärmen.

0,1945 g gaben 12,0 ccm N bei 24° und 741 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8NOCl$:		Gefunden:
N	6,8	6,9 %.

Fural-p-Chloranilin. Dieses wurde ebenso dargestellt wie die vorhergehende Verbindung. Aus wenig Äther erhielt man schwach rötliche Prismen, die bei 48—50° schmolzen. Gegen Wasser ist der Körper empfindlich und zersetzt sich daher in wasserhaltigen Lösungsmitteln.

0,1861 g (im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet) gaben 11,5 ccm N bei 25° und 744 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8NOCl$:		Gefunden:
N	6,8	6,95 %.

Furfurol und Aminobenzoesäuren. Wie H. Schiff (a. a. O.) schon gefunden hat, gibt Furfurol mit Metaaminobenzoesäure einen intensiv roten Körper, was wir bestätigen können. Diese Substanz verhält sich wie ein Salz, löst sich daher mit purpurroter Farbe in Alkohol, und es wird durch Zusatz von Salzsäure der Farbton anfangs kaum geändert, erst nach längerem Stehen tritt Zersetzung ein. Das ganze Verhalten des Farbstoffs spricht für seine Zugehörigkeit zu den Stenhouseschen Farbstoffen, indem bei seiner Bildung die Carboxylgruppen salzbildend wirken. Anders verhalten sich Anthranilsäure und p-Aminobenzoesäure. Hierbei wirken die Carboxylgruppen nicht salzbildend, so daß die Farbbasen entstehen, die erst auf Zusatz von konzentrierten Mineralsäuren die roten Salze geben.

Furfurol und o-Aminobenzoesäure. 14,5 g Anthranilsäure wurden in 100 ccm absolutem Alkohol kalt gelöst, dann 4,8 g Furfurol zugesetzt und stehen gelassen. Die Lösung färbt sich rot, dann beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung von rötlich gefärbten Sternchen oder Warzen, wobei die Lösung braun wird. Die nach etwa 8stündigem Stehen abgeschiedene Masse wurde durch Auswaschen mit heißem Alkohol von etwas rotem Farbstoff getrennt und bildet so ein schwach gelblich

gefärbtes, krystallinisches Produkt. Die Mutterlauge schied nach längerem Stehen noch weitere Mengen ab. Rascher erhält man die Verbindung durch etwa $^1/_2$ stündiges Erwärmen der alkoholischen Lösung der Komponenten. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Eisessig, der sie schwach rot färbt, leicht mit gelber Farbe in verdünntem Alkali, Ammoniak, sogar Soda und Bicarbonat. Die Verbindung ist also stark sauer. Übergießt man den Körper mit Alkohol und setzt konzentrierte Salzsäure zu, so scheidet sich ein dichter roter Niederschlag des salzsauren Salzes ab, das im trocknen Zustand grünen metallischen Reflex zeigt und sich in Alkohol rotviolett löst. Die Verbindung zersetzt sich sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung durch Kochen ziemlich rasch. Beim Erhitzen beginnt sie von 170° an sich stark zu bräunen und schmilzt bei ca. 180° zu einem schwarzen Harz zusammen.

0,1287 g gaben 0,3064 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,0875 g gaben 6,1 ccm N bei 22° und 736 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_5$:		Gefunden:
C	64,75	64,9 %
H	4,58	4,8 „
N	7,95	7,8 „.

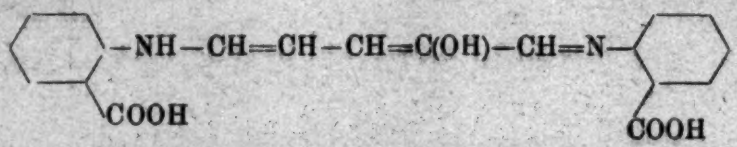
Die Farbsalze mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure sind leider durch Zersetzlichkeit nur sehr schwierig rein zu bekommen, so daß einwandfreie Zahlen bei der Analyse nicht erhalten wurden.

p-Aminobenzoesäure und Furfurol. 5 g Aminobenzoesäure (para) wurden mit 3 g Furfurol und 100 ccm absolutem Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten war ein feines bräunliches Krystallpulver abgeschieden, das durch Auskochen mit wenig Alkohol gereinigt wurde. Die Verbindung ist ebenfalls in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leicht nur in Alkalien und in Pyridinbasen, aus denen sie jedoch durch Säurezusatz nicht mehr unverändert abgeschieden werden konnte. Konzentrierte Mineralsäuren färben die Substanz tief violett. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 200° dunkler und zersetzt sich unter Zusammenschmelzen bei ca. 227°.

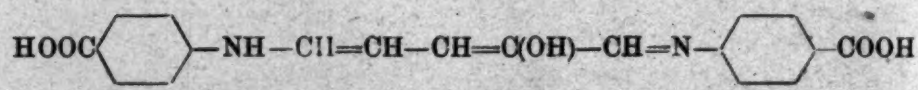
0,1654 g gaben 0,3888 g CO_2 und 0,0706 g H_2O.
0,1642 g gaben 11,5 ccm N bei 22° und 736 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_5$:		Gefunden:
C	64,75	64,3 %
H	4,58	4,78 „
N	7,95	7,85 „.

Auch bei dieser Verbindung sind die Lösungen der Salze in Alkalien und Säuren sehr zersetzlich. Nach der Analogie müssen die aus Anthranilsäure und p-Aminobenzoesäure gewonnenen schwach gefärbten Substanzen folgendermaßen formuliert werden:



Di-orthocarboxylanilid des Oxyglutaconaldehyds.



Di-paracarboxylanilid des Oxyglutaconaldehyds.

Die basische Gruppe ist das NH, das bei der Substanz aus Metaaminobenzoesäure mit der Carboxylgruppe salzbildend verankert ist.

Die Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure aus Erdalkalisulfaten;

von

E. H. Riesenfeld.

[Aus dem Technologischen Institut der Universität Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 23. April 1920.)

Die ersten Versuche, den Schwefelgehalt der Erdalkalisulfate technisch zu verwerten, liegen schon etwa 100 Jahre zurück. Trotz dessen werden bisher nur einige besondere Verfahren, z. B. die Reduktion von Schwerspat von der Chemischen Fabrik Höningen und die Umsetzung von Gips in Ammonsulfat von der Badischen Anilin- und Sodafabrik im technischen Großbetriebe ausgeführt. Die größte Menge des Sulfatschwefels liegt noch ungenutzt, da der aus Sulfat gewonnene Schwefel (bzw. das Schwefeldioxyd) vorläufig mit dem in der Natur vorkommenden und dem aus Sulfiden erhaltenen im allgemeinen noch nicht konkurrieren kann.[1])

Als Ausgangsprodukte kommen von den sich in der Natur vorfindenden Erdalkalisulfaten in erster Linie Gips, Anhydrit und Kieserit in Betracht. Daß Gips und Anhydrit in Deutschland in hinreichender Menge vorhanden sind, ist allgemein bekannt. Aber auch aus dem Schwefelgehalt des Magnesiumsulfats ständen große Schwefelmengen zur Verfügung. Wie groß die Förderung dieses in Deutschland in den letzten Jahren war, geht aus folgender Tabelle hervor:

---

[1]) Nach Angaben von Kaselitz, Z. f. angew. Chem. 33, 49 (1920), ist dies zurzeit infolge des ungünstigen Standes unserer Valuta doch der Fall.

Förderung an Carnallit und Bergkieserit[1]):

1910	35 828 853	Doppelzentner
1911	44 416 640	„
1912	52 816 427	„
1913	53 023 505	„
1914	36 507 506	„
1915	30 111 099	„
1916	37 952 024	„
1917	37 673 712	„
1918	41 778 121	„ [2])

Der Magnesiumsulfatgehalt im Carnallit kann im Durchschnitt mit 12%, der im Bergkieserit mit 17% angenommen werden. Hieraus berechnet sich, wenn man einen durchschnittlichen Sulfatgehalt von 15% zugrunde legt, eine Schwefelmenge von 164000 Tonnen jährlich, das ist etwa $^1/_3$ derjenigen Schwefelmenge, die vor dem Kriege jährlich durch portugiesische und spanische Kiese eingeführt wurde.[3])

Die Gewinnung von Schwefel aus Schwerspat und Cölestin spielt neben den bisher genannten Ausgangsprodukten einmal wegen der hohen Kosten dieser Mineralien und dann wegen ihres verhältnismäßig geringen Schwefelgehaltes keine große Rolle. Die Verarbeitung dieser beiden Sulfate wird sich immer nach dem Bedarf an Barium-, bezw. Strontiumverbindungen richten und dadurch begrenzt sein.

1. Die Reduktion von Kieserit durch Kohle.

In Gemeinschaft mit Dr. **A. Faber.**

Daß Magnesiumsulfat auch ohne Zusatz von Kohle beim Glühen in Magnesiumoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt, ist bekannt. Diese Zersetzung geht aber erst bei sehr hoher Temperatur vor sich, nach den Angaben Le Chate-

---

[1]) Diese Angaben verdanke ich der freundlichen Mitteilung des Kalisyndikats, ebenso die über den Gehalt an Magnesiumsulfat.

[2]) Ausschließlich Förderung der Elsässerwerke im zweiten Halbjahr 1918.

[3]) In der im Jahre 1913 verarbeiteten Pyritmenge von 1060000 t sind bei einem Schwefelgehalt von durchschnittlich 49% 319000 t Schwefel enthalten.

liers[1]) bei 1160°. Der Vorschlag Zulkowskis[2]), diese Reaktion technisch zu verwerten, hat daher keine Beachtung gefunden. Durch Zusatz von Kohle kann die Zersetzungstemperatur beträchtlich herabgesetzt werden. Die ersten Untersuchungen dieser Zersetzung rühren von Berthier[3]) und Gay-Lussac[4]) her. Diese stellten fest, daß hierbei Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Schwefel entweicht, während der Rückstand hauptsächlich aus Magnesiumoxyd besteht, dem geringe Mengen Magnesiumsulfid beigemischt sind. Die Möglichkeit, diese Zersetzung technisch auszunutzen, hat wohl zum ersten Male Precht[5]) diskutiert. Er schlug vor, Kieserit mit fein verteilter Kohle zu reduzieren. Dabei sollte die Zersetzung nach der Gleichung:

$$2MgSO_4 + C = 2MgO + 2SO_2 + CO_2$$

vor sich gehen. Precht fand aber bereits, daß praktisch das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge Kohle zur Zersetzung des Magnesiumsulfats erforderlich ist. Eine Begründung dieser bemerkenswerten Beobachtung fehlt. Precht schlug damals vor, aus der auf diese Weise gewonnenen Magnesia Magnesiasteine zur Stahlerzeugung herzustellen. Die schweflige Säure betrachtete er zunächst nur als gut verwendbares Nebenprodukt. In einer späteren Veröffentlichung[6]) aber wies er darauf hin, daß bei steigenden Schwefelpreisen diese Reaktion allein durch das hierbei gewonnene Schwefeldioxyd rentabel werden könne. Dieses ließe sich entweder direkt oder nach Kondensation der in geringen Mengen in den entweichenden Gasen enthaltenen Salzsäure in der Bleikammer auf Schwefelsäure verarbeiten. Ein ähnliches Reduktionsverfahren wurde gleichzeitig von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum Patent angemeldet.[7]) Auch das Patent von Kiermayer

---

[1]) Jahresber. 1887, 205.
[2]) Tonindust.-Ztg. 1899, 1250.
[3]) Ann. chim. phys. 22, 236 (1823).
[4]) Dies. Journ. [2] 11, 68 (1837).
[5]) Chemische Industrie 1881, 350.
[6]) „Kali" 9, 295 (1915).
[7]) D.R.P. Kl. 12i. 300763 vom 10. 4. 1915: Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoffverbindungen des Schwefels durch Erhitzen von Magnesiumsulfat und Kohle oder anderen kohlenstoffhaltigen Substanzen,

und der Hannoverschen Kaliwerke[1]) beruht auf den gleichen Reaktionen. Die chemische Fabrik Rhenania[2]) schlug vor, an Stelle von Kohle Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel zu nehmen, ähnlich wie dies allgemein für die Reduktion der Erdalkalisulfate schon durch die amerikanische Patentanmeldung von Huber und Poindexter[3]) bekannt war.

Ein indirektes Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Magnesiumsulfat ließ sich die Heldberg-A. G. für Bergbau schützen.[4]) Danach werden die bei der Verarbeitung von Kaliumrohsalzen erhaltenen Kaliummagnesiumsulfat und Kieserit enthaltenden Endlaugen mit der dem Gehalt an Magnesiumsalzen entsprechenden Menge Calciumchlorid umgesetzt:

$$K_2Mg(SO_4)_2 + CaCl_2 + H_2O = K_2Ca(SO_4)_2 . H_2O + MgCl_2.$$

Das Kaliumcalciumsulfat-Doppelsalz, Syngenit genannt, ist so unlöslich, daß der SO_4''-Gehalt der Laugen auf 0,4% sinkt. Syngenit läßt sich ähnlich wie Calciumsulfat reduzieren. In anderer Weise geht Hempel[5]) vor. Nach seinen Vorschlägen soll Magnesiumsulfat mit Calciumcarbonat unter Einleiten von gasförmiger Salzsäure nach der Gleichung:

$$MgSO_4 + CaCO_3 + 2HCl = CaSO_4 + MgCl_2 + 2H_2O$$

umgesetzt werden. Das so erhaltene Magnesiumchlorid wird durch Glühen in Magnesia und Salzsäure zerlegt, die von neuem zur Umsetzung von Magnesiumsulfat dienen soll. Auch diese beiden indirekten Verfahren haben sich meines Wissens nicht

---

dadurch gekennzeichnet, daß man die Menge der zuzusetzenden Kohle derart bemißt, daß auf die einem Molekül entsprechende Menge Magnesiumsulfat die einem Atom entsprechende Menge Kohlenstoff oder doch nicht wesentlich mehr oder weniger verwendet wird. Es wird so bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (600—700°) eine fast vollständige Spaltung in Magnesiumoxyd und Schwefeldioxyd erzielt und die Bildung von Magnesiumsulfid vermieden. Die Kohle kann z. B. in Form von Holzkohle, Magerkohle, Koks oder dgl. zweckmäßig in fein gepulverter Form verwendet werden. Zwecks inniger Mischung fügt man sie vorteilhaft einer heißen Lösung des Magnesiumsulfats oder dem festen Salzhydrat vor dem Calcinieren zu. Die Umsetzung beginnt bei Dunkelrotglut.

[1]) D.R.P. 312775, Kl. 12i. vom 10. 9. 1916.

[2]) D.R.P. 300716, Kl. 12i. vom 26. 5. 1916.

[3]) A.P. 1213375 vom 6. 7. 1914.

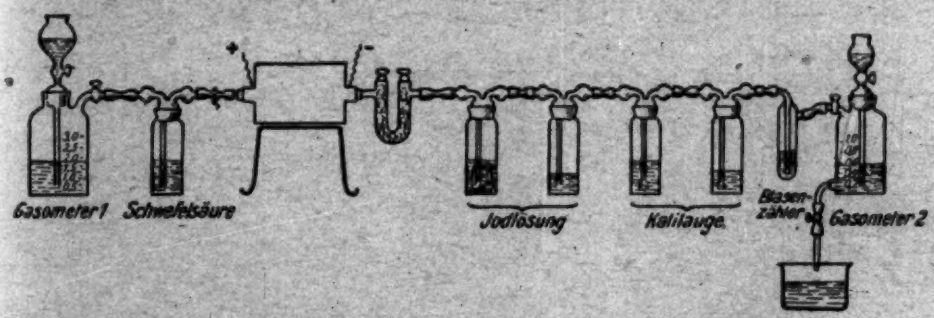
[4]) D.R.P. 270620, Kl. 12i. vom 10. 11. 1912.

[5]) Chem.-Ztg. 43, 617 und 634 (1919).

eingeführt. Die vorläufig beste Lösung des untersuchten Problems stellt zweifellos das obengenannte Prechtsche Verfahren dar, vorausgesetzt, daß es wirklich so geleitet werden kann, daß das Magnesiumsulfat hierbei quantitativ in Magnesiumoxyd übergeht, und der Schwefel als Schwefeldioxyd entweicht.[1]) Dazu müssen aber, wie sich aus den folgenden Versuchen ergibt, ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

Versuchsanordnung.

Als Ausgangsmaterial diente reines Magnesiumsulfat ($MgSO_4.7H_2O$) und ausgeglühte pulverisierte Holzkohle. Gemische verschiedener Zusammensetzung dieser beiden Stoffe wurden zunächst durch Erhitzen auf etwa 450° nahezu vollkommen entwässert. Die so vorbehandelte Substanz wurde dann in einem Röhrenofen auf eine bestimmte Temperatur (650° oder darüber) erhitzt, und es wurde gleichzeitig zur Entfernung der gasförmigen Produkte Stickstoff übergeleitet. Nach



Beendigung der Reaktion wurden einerseits der Rückstand, andererseits die hierbei gebildeten gasförmigen Produkte untersucht. Zur Erhitzung diente ein Platinwiderstandsröhrenofen (Heizrohr von 25 cm Länge, auf 20 cm Länge mit Platindraht von 0,2 mm Durchmesser gewickelt, innerer Durchmesser des Heizrohres 2,5 cm). Dieser wurde am Anfang und am Ende der Untersuchung mittels Thermoelementes für verschiedene Stromstärken geeicht, so daß bei konstant gehaltenem

[1]) Nach Angaben von Kaselitz (a. a. O.) wurde diese Fabrikation eine Zeitlang von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ausgeführt, jedoch bald wegen technischer Schwierigkeiten wieder aufgegeben.

Heizstrom die Temperatur auf 10° genau bekannt war. In den Ofen kam ein 50 cm langes Quarzrohr von 1,5 cm Durchmesser, in welches ein 7 cm langes und 1 cm breites Porzellanschiffchen mit der Substanz eingeführt wurde. Der Stickstoffstrom wurde dem Gasometer 1 (vgl. die Figur) entnommen, passierte eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, das Quarzrohr, ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr und 4 Waschflaschen, von denen die ersten beiden mit Jodlösung und die dritte und vierte mit Kalilauge gefüllt war. Dahinter wurde ein Blasenzähler geschaltet und das Restgas in Gasometer 2 gesammelt. Die erste Waschflasche war außerdem mit Glaswolle gefüllt, wodurch die Absorption des Schwefelwasserstoffs wesentlich verbessert wurde.[1]) Die Verteilung der zur Absorption erforderlichen Flüssigkeitsmenge erfolgte in der Weise, daß jeweils $^2/_3$ in die erste und $^1/_3$ in die zweite Waschflasche kam. Die Gasometer wurden mit ausgekochtem Wasser gefüllt. Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen; er enthielt 0,9% Sauerstoff, was die Versuchsergebnisse nicht störte. Nach Zusammenstellung der Apparatur wurde zunächst der Ofen angeheizt. Nach einer Stunde hatte er die Maximaltemperatur erreicht. Dann wurde der Stickstoffstrom aus Gasometer 1 so eingestellt, daß 20—30 Blasen pro Minute die Waschflaschen durchströmten. Nun wurde die Substanz (etwa 2 g) in das Quarzrohr eingeführt und der Versuch eine Stunde in Gang gelassen. Hierauf wurde der Heizstrom abgestellt, und die Apparatur vor dem Auseinandernehmen eine Stunde lang erkalten lassen. Der ganze Versuch dauerte daher jeweils 3 Stunden. Den Verlauf der Reaktion erkannte man am Auftreten von Schwefelrauch und der Zunahme der Blasenzahl in den vorgelegten Waschflaschen. Bei einer Versuchstemperatur von 750° war die Reaktion durchschnittlich in 15 Minuten, bei 850° schon in etwa 5 Minuten beendet, und bei 950° trat eine nahezu momentane sehr stürmische Gasentwicklung ein.

---

[1]) Ein Versuch, die Gasblasen durch capillare Austrittsöffnungen zwecks Verbesserung der Absorption zu verkleinern, mißlang, da die Austrittsöffnungen sehr bald durch den ausgeschiedenen Schwefel verstopft wurden.

Analysenverfahren.

Der Rückstand bestand im allgemeinen aus Magnesiumsulfat, -oxyd, -sulfid und Kohle. Als gasförmige Produkte entwichen Wasser, Schwefelwasserstoff, Schwefel, Schwefeldioxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff.

Magnesium wurde nach der bekannten Methode von Neubauer[1]) als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen. Der Sulfatgehalt wurde durch Ausfällen mit Bariumchlorid und Wägen des entstehenden Bariumsulfats ermittelt. Zur Bestimmung der Kohle wurde die Substanz in 10 ccm verdünnter Salzsäure kurze Zeit gekocht, und die Lösung durch einen mit dünnem Asbestfilter versehenen Goochtiegel filtriert. Der Tiegel wurde jeweils im Dampftrockenschrank eine Stunde lang getrocknet, genau 20 Minuten im Exsiccator aufbewahrt und dann zur Konstanz gewogen. Nur so wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt. Bei kürzerem Verweilen im Exsiccator ist die Abkühlung noch nicht vollkommen, bei längerem Verweilen nimmt das Gewicht, da die Kohle stark absorbiert, allmählich zu. Zur Bestimmung des Magnesiumsulfids wurde ein Teil der Substanz in einen Überschuß von Jodlösung bekannten Titers hineingegeben, hierauf die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und 20 Minuten verschlossen stehen gelassen. Dann erfolgte die Rücktitration des Jods mit überschüssiger Thiosulfatlösung. Da die beigemengte Kohle Jod stark absorbiert, so trat mehrere Minuten nach der Austitration zunächst wieder Blaufärbung ein, die jeweils durch einige weitere Tropfen Thiosulfat zum Verschwinden gebracht werden mußte. Der Gehalt an Magnesiumoxyd wurde aus der Differenz der gefundenen Äquivalente Magnesium einerseits und Sulfat plus Sulfid andererseits berechnet.

Die Untersuchung der gasförmigen Produkte geschah in folgender Weise. Der in feiner gasförmiger Suspension (Schwefelblumen) entweichende Schwefel wurde im Glaswollefilter des U-Rohres zurückgehalten, in dem sich auch das überdestillierende Wasser niederschlug. Durch Wägung vor und

[1]) Z. f. angew. Chem. 9, 439 (1896).

nach dem Versuch erhielt man zunächst die Summe von Wasser und Schwefel. Dann wurde unter Erwärmen ein getrockneter Luftstrom durch das U-Rohr hindurchgeleitet und dasselbe von neuem gewogen. Die noch übrig bleibende Gewichtszunahme entsprach dem in elementarer Form übergegangenen Schwefel. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wurden in der vorgelegten Jodlösung bekannten Gehaltes absorbiert. Das unverbrauchte Jod wurde zunächst mit Thiosulfat zurücktitriert, und hierauf wurde die entstandene freie Säure nach Hinzufügen von Methylorange mit $^1/_{10}$-n-Barytlauge genau neutralisiert. Da bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod 2 Äquivalente Säure entstehen:

$$H_2S + J = 2H^{\cdot} + J' + S$$

und bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd 4 Äquivalente:

$$SO_2 + J + 2H_2O = 4H^{\cdot} + 2J' + SO_4'',$$

so kann man, wie dies Lunge[1]) vorgeschlagen hat, aus dem Verbrauch an Jodlösung und Barytlauge den Gehalt an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd berechnen. Die geringe Menge Kohlendioxyd, welche in der vorgelegten sauren Jodlösung absorbiert wurde, fällt nicht ins Gewicht. Das Kohlendioxyd wird daher quantitativ in den mit einer abgemessenen Menge Kalilauge gefüllten Waschflaschen 3 und 4 zurückgehalten. Je ein aliquoter Teil der Lauge wurde vor und nach dem Versuch mit Bariumchloridlösung im Überschuß versetzt, wobei alles Carbonat ausfiel, und hierauf die freie Base unter Hinzufügen von Phenolphtalein als Indicator mit Salzsäure bis zur Entfärbung titriert. Aus der Differenz der beiden Titrationen wird die Menge des absorbierten Kohlendioxyds berechnet.

Die im Gasometer 2 aufgefangenen Endgase bestanden aus Stickstoff, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid, vermischt mit geringen Mengen Luft, die bisweilen durch Undichtigkeiten in die Apparatur eingedrungen waren. Um keine Verluste an Zersetzungsprodukten zu haben, wurde nämlich der hintere Teil der Apparatur stets unter Unterdruck gehalten. Der Stickstoff wurde in Gasometer 1 abgemessen.

[1]) Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1, 383 (1899).

Das Kohlenoxyd wurde zunächst qualitativ durch Schwärzung der in den Blasenzähler gefüllten Palladiumchlorürlösung nachgewiesen und dann durch Absorption mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung in 2 Hempel-Pipetten quantitativ bestimmt. Das Kohlenoxysulfid wurde nur qualitativ nachgewiesen, und zwar einmal nach der Methode von Klason[1]), wonach blaue Jodstärkelösung unter langsamer Farbenänderung entfärbt wird, ein andermal durch Bräunung einer Bleiacetatlösung. Die blaue Jodstärkelösung oder die Bleiacetatlösung wurde wie vorher die Palladiumchlorürlösung abwechselnd in den Blasenzähler gegeben. Schwefelkohlenstoff wurde qualitativ am Geruch erkannt. Die Luft endlich wurde aus dem Sauerstoffgehalt des Endgases berechnet, der durch Absorption in einer Phosphorpipette quantitativ bestimmt wurde.

Versuchsergebnisse.

Zu den ersten Versuchen diente eine Magnesiumsulfat-Kohlemischung, die Mg und Kohle im Atomverhältnis 1:4 enthielt. Da, wie schon erwähnt, durch die Vorerhitzung auf 450° ein vollkommenes Austreiben des Krystallwassers nicht gelang, bei höherem Erhitzen des Sulfat-Kohlegemisches aber die Gefahr einer vorzeitigen Einwirkung vorlag, so wurde die Substanz mit einem Wassergehalt von 6—12% als Ausgangsmaterial benutzt. Dies entspricht etwa 1 Mol. Krystallwasser auf 1 Mol. Magnesiumsulfat. Da der Wassergehalt wechselte, so wurde er ebenso wie der Kohle-, Magnesium- und Sulfatgehalt stets vor Beginn einer Versuchsreihe für die jeweils benutzte Ausgangssubstanz frisch bestimmt. Bei den ersten Versuchen wurde nur der Rückstand quantitativ untersucht, die Destillationsprodukte wurden noch nicht aufgefangen. Das Ergebnis derselben ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 36, 64 (1887).

[2]) Die einzelnen Analysendaten der hier und im folgenden angeführten Bestimmungen sind in der Dissertation: „Über die Einwirkung von Kohle auf Magnesiumsulfat" von Alfred Faber, Freiburg i. Br. 1919, enthalten und wurden der Raumersparnis wegen hier nicht aufgenommen.

Ausgangssubstanz: 25,29% C, 68,18% $MgSO_4$, 6,53% H_2O.

Temp.	Glührückstand			
	C %	$MgSO_4$ %	MgS %	MgO %
650°	26,87	52,25	5,48	13,81
750°	27,11	wenig	10,66	59,91

Bei 650° sind während der 1 stündigen Versuchsdauer nur etwa 30% des zugefügten Magnesiumsulfats reduziert, bei 750° glaubten wir die Menge des nicht reduzierten Magnesiumsulfats vernachlässigen zu können. Spätere Versuche zeigten, daß dies nicht erlaubt ist. Bei allen folgenden Versuchen wurden Glührückstand und Destillationsprodukte untersucht.

1. Versuchsreihe.

Ausgangssubstanz: 25,29% C, 68,18% $MgSO_4$, 6,53% H_2O.

Temp.	Glührückstand				Destillationsprodukte					
	C %	$MgSO_4$ %	MgS %	MgO %	SO_2 %	H_2S %	S %	CO_2 %	CO %	H_2O %
800°	30,98	12,23	10,24	56,95	6,20	2,56	17,13	43,20	24,90	9,80
850°	28,57	22,44	13,93	51,94	7,24	1,67	22,06	43,25	27,70	11,29
950°	35,61	12,06	4,75	59,75	10,06	1,23	18,32	39,94	21,27	12,41

Der Glührückstand ist infolge des großen Überschusses an Kohle schwarz gefärbt. Ein Teil des Magnesiumsulfats bleibt bei allen Temperaturen unreduziert, der Magnesiumsulfidgehalt des Rückstandes sinkt mit steigender Temperatur. Unter den Destillationsprodukten konnten außer den in der Tabelle aufgeführten Gasen noch Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid qualitativ nachgewiesen werden. Die größte Menge des Schwefels destilliert in elementarer Form über, daneben findet sich Schwefel in Form von Schwefeldioxyd und in geringer Menge auch als Schwefelwasserstoff. Ferner ist das Auftreten großer Mengen Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd bemerkenswert.

In der folgenden Versuchsreihe wurde der Kohlegehalt der Ausgangsprodukte auf das Atomverhältnis Mg : C = 1 : 3 herabgesetzt.

2. Versuchsreihe.

Ausgangssubstanz: 19,04% C, 71,60% $MgSO_4$, 9,36% H_2O.

Temp.	Glührückstand				Destillationsprodukte					
	C %	$MgSO_4$ %	MgS %	MgO %	SO_2 %	H_2S %	S %	CO_2 %	CO %	H_2O %
650°	26,11	21,85	4,83	49,24	5,89	0,57	22,73	29,56	14,14	15,70
700°	26,16	29,35	7,19	36,01	nicht bestimmt					
750°	24,96	16,33	15,38	42,44	9,05	1,62	15,81	35,71	15,54	13,54
„	21,71	22,39	10,73	56,80	10,53	0,35	16,81	26,25	25,26	13,98
„	20,87	12,68	2,37	68,96	9,34	0	21,10	39,73	17,17	13,73
850°	11,70	10,54	6,94	69,80	11,40	3,66	14,27	23,64	36,75	13,34
„	13,11	16,93	4,97	69,50	8,91	n. b.	13,82	41,10	24,17	13,37
950°	12,30	Spur.	10,50	76,20	13,05	2,67	13,42	21,66	36,91	13,09
„	18,52	„	n.b.[1])	79,61	9,36	1,74	n.b.[1])	39,08	20,06	13,29
„	15,61	„	6,04	80,90	7,73	1,14	20,10	41,75	20,87	12,90
„	19,92	„	6,16	74,96	nicht bestimmt					

In der noch grauen Endsubstanz findet sich bei allen Temperaturen ein bedeutender Kohleüberschuß. Bei 650° bis 750° bleibt etwa $^1/_3$ des zugegebenen Sulfats unreduziert, bei 850° $^1/_6$, während bei 950° nur noch Spuren davon nachzuweisen sind. In keinem Falle wird das Magnesiumsulfat vollständig in Oxyd umgewandelt, immer bilden sich nebenbei einige Prozente Sulfid. Die gasförmigen Produkte sind die gleichen wie in vorhergehender Reihe mit Ausnahme des Kohlenoxysulfids, das hier verschwindet. Die Menge des in elementarer Form überdestillierten Schwefels ist kleiner als in der vorigen Versuchsreihe, ebenso die des Schwefelwasserstoffs.

Der Kohlegehalt des Reaktionsgutes wurde in der nächsten Reihe auf das Atomverhältnis Mg : C = 1 : 2 herabgesetzt.

---

[1]) nicht bestimmt.

3. Versuchsreihe.

Ausgangssubstanz: 11,30% C, 76,0% $MgSO_4$, 12,70% H_2O.

Temp.	Glührückstand				Destillationsprodukte					
	C %	$MgSO_4$ %	MgS %	MgO %	SO_2 %	H_2S %	S %	CO_2 %	CO %	H_2O %
750°	13,35	7,41	3,00	76,16	40,43	0	7,22	32,78	4,02	18,19
850°	11,95	Spur.	1,33	90,00	35,48	0	10,08	25,77	9,34	17,61
950°	8,43	„	1,24	87,15	39,26	0	8,44	27,52	11,60	17,76

Im Glührückstand findet sich Kohleüberschuß. Bei 750° sind noch wägbare Mengen Sulfat vorhanden, die bei über 850° bis auf Spuren verschwinden. Sulfid ist auffallend wenig nachzuweisen. Bei den gasförmigen Produkten fehlt der Schwefelwasserstoff. Auch die Menge des elementaren Schwefels ist kleiner als bei früheren Versuchen. Dem steht ein starkes prozentuales Steigen der Schwefeldioxydmenge auf das Vierfache der vorhergehenden Reihe gegenüber.

Für die nächste Versuchsreihe wurde die Ausgangssubstanz im atomaren Verhältnis $Mg : C = 1 : 1{,}5$ angesetzt.

4. Versuchsreihe.

Ausgangssubstanz: 8,90% C, 82,71% $MgSO_4$, 8,39% H_2O.

Temp.	Glührückstand				Destillationsprodukte					
	C %	$MgSO_4$ %	MgS %	MgO %	SO_2 %	H_2S %	S %	CO_2 %	CO %	H_2O %
650°	8,30	65,17	0	27,66	43,61	0	7,61	25,70	6,18	20,78
750°	2,54	7,19	3,43	88,70	49,94	0	6,34	24,78	11,09	11,72
850°	0	Spur.	1,96	95,55	47,90	0	7,57	23,76	13,88	11,72
950°	0	0	Spur.	98,84	58,20	0	1,97	21,43	15,58	11,80

Bei 650° wird nur wenig Sulfat reduziert, entsprechend bleibt viel Kohle im Rückstand. Mit steigender Temperatur verschwindet im Rückstand Kohle, Sulfid und Sulfat. Bei 850° führt die Reduktion des Sulfats quantitativ zu Oxyd. Unter den Gasprodukten findet sich kein Schwefelkohlenstoff mehr. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des in elementarer Form übergehenden Schwefels ab, entsprechend steigt die Menge des Schwefeldioxyds an.

Unter nochmaliger Herabsetzung des Kohlegehaltes ist in der folgenden Versuchsreihe das atomare Verhältnis Mg: C = 1:1.

5. Versuchsreihe.

Ausgangssubstanz: 6,95% C, 82,72% $MgSO_4$, 10,33% H_2O.

Temp.	Glührückstand				Destillationsprodukte					
	C %	$MgSO_4$ %	MgS %	MgO %	SO_2 %	H_2S %	S %	CO_2 %	CO %	H_2O %
700°	Spur.	62,95	0	36,66	40,75	0	6,48	25,47	14,73	19,71
800°	„	Spur.	0	99,29	52,00	0	4,76	29,98	3,68	14,37
850°	„	„	0	99,31	57,65	0	1,62	17,65	11,15	14,27
850°	„	„	0	99,16	58,22	0	1,79	16,86	12,07	14,51
850°	„	„	0	—	58,68	0	0,40	17,50	9,05	13,83
900°	„	„	0	99,44	57,56	0	1,61	14,47	13,22	14,25
950°	„	„	0	99,56	57,80	0	1,16	16,56	11,59	14,11

Die vollständige Reduktion setzt wieder bei etwa 750° ein. Von 850° an befanden sich in der Endsubstanz weder Kohle noch Sulfid und kaum nachweisbare Spuren Sulfat. Der Schwefel destilliert wie in der vorigen Reihe nur in elementarer Form und als Schwefeldioxyd über. Die Menge des elementaren Schwefels nimmt weiter ab, die des Schwefeldioxyds zu.

Als letzte Reihe 6 schließen sich Versuche im Atomverhältnis Mg: C = 1:0,5 an.

6. Versuchsreihe.

Ausgangssubstanz: 3,37% C, 88,77% $MgSO_4$, 7,86% H_2O.

Temp.	Glührückstand				Destillationsprodukte					
	C %	$MgSO_4$ %	MgS %	MgO %	SO_2 %	H_2S %	S %	CO_2 %	CO %	H_2O %
700°	Spur.	97,64	0	2,00	32,30	0	0	8,20	30,20	36,40
800°	0	78,60	0	21,06	48,30	0	4,26	11,30	13,29	21,40

Alle vorhandene Kohle wurde verbraucht, und es bleiben noch $^4/_5$ des zugebrachten Reduktionsgutes unreduziert zurück.

Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohlenoxyd.

Bei sämtlichen Versuchen trat unter den Destillationsprodukten neben Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Kohlen-

oxyd auch elementarer Schwefel auf. Dieser konnte sich nach der Gleichung:

$$SO_2 + 2CO \rightleftharpoons 2CO_2 + S$$

gebildet haben. Diese Reaktion war schon durch Berthelot[1]) untersucht worden. Er leitete ein Gemisch gleicher Raumteile Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd in langsamem Strome durch eine enge, rotglühende Porzellanröhre und entnahm die Gase bald in der Mitte, bald am Ende derselben. Dabei fand er:

Gas	in der Mitte	am Ende
SO_2	47 %	37 %
CO_2	9 „	20 „
CO	44 „	43 „

Bei allen Versuchen beobachtete er die Abscheidung von Schwefel, eine Bildung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid konnte er nicht feststellen.

Abgesehen davon, daß die oben mitgeteilten Zahlen unter sich nicht stimmen[2]), ist kein Kriterium dafür vorhanden, ob die in der letzten Kolumne aufgeführten Zahlen dem Gleichgewichtszustande auch nur annähernd entsprechen. Sollte dies der Fall sein, so würde das Gleichgewicht bei Hellrotglut, also etwa 800°, annähernd in der Mitte liegen, während nach der Wärmetönung der Reaktion (65300 cal) zu erwarten wäre, daß es bei dieser Temperatur noch weitgehend nach der Seite des Schwefels zu liegt. Eine schätzungsweise Vorausberechnung nach dem Nernstschen Theorem ist in diesem Falle ausgeschlossen, da die chemische Konstante des Schwefels unbekannt ist. Um diesen Widerspruch aufzuklären, haben wir im Anschluß an die obigen Untersuchungen einige Versuche über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohlenoxyd angestellt.[3])

---

[1]) Compt. rend. 96, 398 (1883).

[2]) In Mole umgerechnet ergeben sich die Gleichungen:

1 Mol. SO_2 + 4 Mol. CO = 2 Mol. CO_2 + S und
1 Mol. SO_2 + 1 Mol. CO = 2 Mol. CO_2 + S.

[3]) Nach Angaben von Kaselitz (a. a. O.) errichtete die Badische Anilin- und Sodafabrik in Neckarzimmern eine Versuchsanlage, in der

Hierzu diente die gleiche Apparatur wie oben beschrieben. Das Quarzrohr wurde im mittleren Teile, in dem es im Ofen lag, etwa $^2/_3$ der Wicklungslänge des Ofens entsprechend mit kleinen Bimssteinstückchen gefüllt, die als Katalysator dienen sollten. In den Gasometer 1 kam ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd bekannter Zusammensetzung. Die Untersuchung des Endgasgemisches erfolgt in gleicher Weise wie bei den früheren Versuchen. Die Versuche wurden bei 900° angestellt. Dabei wurden unter anderen folgende Ergebnisse erhalten:

Mischungsverhältnis $CO : SO_2$	Durchgeleitet ccm Gemisch	Überleitungszeit Minuten	ccm Endgas			
			SO_2	S	CO_2	CO
2 : 1	1185	45	61	334	750	40
1 : 1	1858	120	274	656	902	27

Die angegebenen Kubikzentimeter sind bereits auf Normalbedingungen (0°, 760 mm Hg) reduziert. Aus diesen Zahlen berechnet sich die folgende prozentische Zusammensetzung des Endgemisches:

Mischungsverhältnis	SO_2 %	S %	CO_2 %	CO %
2 : 1	5,2	28,2	63,2	3,4
1 : 1	14,8	35,3	48,5	1,4

Das Gleichgewicht liegt also viel weiter zugunsten von Kohlendioxyd und Schwefel verschoben, als man aus den Berthelotschen Zahlen schließen konnte. Ob die obigen Zahlen bereits den Gleichgewichtszustand, der sich auch bei 900° noch sehr träge einstellt, beschreiben, dafür liegt kein Kriterium vor.

Schwefel nach dieser Reaktion gewonnen werden sollte. Als Ausgangsstoffe dienten Gips und Kohle. Die Bildung der Gase und ihre Einwirkung aufeinander sollte in einem Arbeitsgange im Schachtofen erfolgen. Die Anlage kam nie recht in Gang und wurde später abgebrochen.

Versucht man, trotz dieser Ungewißheit aus den gegebenen Zahlen die Gleichgewichtskonstante zu berechnen, so erhält man die Werte:

$$K = 0{,}000670 \text{ und } 0{,}000435,$$

im Mittel also

$$K = 0{,}000552.$$

Diese Versuche erklären, daß sich bei Einwirkung von Kohle auf Erdalkalisulfate immer Schwefel abscheidet, und daß man die Reduktion niemals so leiten kann, daß sich nur schweflige Säure bildet.

Übersicht über die Versuchsergebnisse.

Fassen wir zunächst nur die Zusammensetzung des Glührückstandes ins Auge! Die Mittelwerte der in den einzelnen Versuchen, mit Ausnahme der letzten, in der die beigemischte Kohle zur Reduktion des Sulfats bei weitem nicht mehr ausreichte, angeführten Zahlen sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Temperatur	Reihe	% C	% $MgSO_4$	% MgS	% MgO
650°	1 : 4	26,87	52,25	5,48	13,81
„	1 : 3	26,14	25,60 (?)	6,01	42,62 (?)
„	1 : 2	9,81	55,67	11,18	28,33
„	1 : 1,5	8,30	65,17	0	27,66
„ [1])	1 : 1	Spur.	62,92	0	36,66
750° [2])	1 : 4	30,98	12,23	16,24	56,95
„	1 : 3	23,51	17,13	9,49	56,07
„	1 : 2	13,35	7,41	3,00	76,16
„	1 : 1,5	2,56	7,19	3,43	88,70
„ [2])	1 : 1	0	Spur.	0	99,29
850°	1 : 4	28,57	22,42	13,93	51,94
„	1 : 3	12,40	13,74	5,96	69,65
„	1 : 2	10,19	Spur.	1,30	87,57
„	1 : 1,5	0	„	1,96	95,55
„	1 : 1	0	„	0	99,24
950°	1 : 4	35,61	12,06	4,75	59,75
„	1 : 3	16,59	Spur.	7,57	77,92
„ [3])	1 : 2	8,43	0	1,24	87,15
„	1 : 1,9	0	0	0	98,84
„	1 : 1	0	Spur.	0	99,50

Unabhängig vom Molverhältnis Magnesium zu Kohle findet bei 650° noch keine vollständige Reduktion des Sulfats statt,

[1]) bei 700°. [2]) bei 800°. [3]) bei 900°.

sondern es wird während der Versuchszeit (1 Stunde) nur etwa die Hälfte der angewandten Substanz reduziert. Bei 750° ist schon der weitaus größte Teil des Sulfats reduziert, bei 850° bleiben nur bei einem Atomverhältnis Mg:C wie 1:4 und 1:3, bei 950° nur noch beim Atomverhältnis Mg:C wie 1:4 meßbare Mengen Sulfat unreduziert. Bei einem Atomverhältnis 1:2 und 1:1,5 ist bei 950° die Reduktion des Sulfats vollkommen. Die Ursache, daß bei einem größeren Kohleüberschuß unter sonst gleichen Bedingungen die Reduktion weniger vollständig ist, während man gerade das Gegenteil hätte erwarten sollen, liegt wohl daran, daß das in diesem Falle entstandene Sulfid — möglicherweise in geschmolzener Form — das nicht reduzierte Magnesiumsulfat einhüllt und so von der weiteren Einwirkung ausschließt.

Der Sulfidgehalt sinkt im allgemeinen mit steigender Temperatur und abnehmendem Kohlegehalt. Nur bei 650° treten infolge der ungenügenden Sulfatreduktion Abweichungen von dieser Regel auf. Bei 750 und 850° wird der Sulfidgehalt bei einem Atomverhältnis Mg:C = 1:1 gleich Null, bei 950° auch bei einem Atomverhältnis Mg:C = 1:1,5. Da unter diesen Versuchsbedingungen der Rückstand auch kohlefrei ist und praktisch kein Sulfat aufweist, so sind damit die Versuchsbedingungen für eine quantitative Umwandlung von Magnesiumsulfat in Magnesiumoxyd gefunden.

Wird weniger als 1 Atom C auf je 1 Atom Mg zur Reduktion verwandt, so ist der Rückstand stets kohlefrei, aber die Reduktion noch nicht beendet. Bei einem Zusatz von 2 oder mehr Atomen C zu je 1 Atom Mg bleibt ein Teil der Kohle unverbraucht im Rückstand. Das günstigste Mischungsverhältnis liegt bei Mg:C = 1:1,4. Berechnet man den Kohleverbrauch pro 1 Atom Mg, so ergibt sich dieser unabhängig von der Temperatur:

Mischungsverhältnis C:Mg	Kohleverbrauch C:Mg
1:4,0	1:2,7
1:3,0	1:2,3
1:2,0	1:1,5
1:1,5	1:1,4
1:1,0	1:1,0

Die Zusammensetzung der Destillationsprodukte ändert sich nicht sehr mit der Temperatur. Daher ist es hier zulässig, für das ganze Temperaturgebiet von 750—950° Mittelwerte zu bilden. Diese sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Mischungsverhältnis Mg : S	S %	SO_2 %	CS_2 %	H_2S %	COS %	CO %	CO_2 %
1 : 4	19,16	7,83	+[1]	1,82	+[1]	24,12	41,16
1 : 3	16,13	9,95	+	1,46	−	25,24	34,09
1 : 2	8,30	38,35	+	0	−	8,55	28,98
1 : 1,5	5,29	52,01	−	0	−	13,18	23,30
1 : 1	1,50	58,10	−	0	−	11,55	16,48

Kohlenoxysulfid tritt nur bei einem Molverhältnis Mg : C = 1 : 4, Schwefelwasserstoff außerdem bei einem Molverhältnis Mg : C = 1 : 3, Schwefelkohlenstoff noch bei einem Molverhältnis Mg : C = 1 : 2 auf. Bei einem Molverhältnis Mg : C = 1 : 1,5 und 1 : 1 destilliert aller Schwefel in Form von elementarem Schwefel und Schwefeldioxyd über. Die Menge des elementaren Schwefels sinkt mit abnehmendem Kohlegehalt, die des Schwefeldioxyds steigt entsprechend an. In keinem Fall konnte die ausschließliche Bildung von Schwefel oder Schwefeldioxyd beobachtet werden.

Der Kohlenstoff entweicht, abgesehen von der schon erwähnten, nur bei einem großen Kohleüberschuß beobachteten Bildung von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff, als ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Sieht man davon ab, daß der Kohlenoxydgehalt bei einem Mengenverhältnis Mg : C = 1 : 2 = 8,55 gefunden wurde, was offenbar auf Versuchsfehlern beruht, so geben die für Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gefundenen Mittelwerte deutlich die Gesetzmäßigkeit, daß das Verhältnis von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd ebenso wie von der Temperatur auch vom Atomverhältnis Mg : C in der Mischung der Ausgangssubstanz unabhängig ist. Im Mittel beträgt dies Verhältnis 1,91, was einem Gehalt von 34,4 Vol.-% CO und 65,6 Vol.-% CO_2 im reinen CO-CO_2-Gemisch ent-

[1]) Qualitatives Vorhandensein (+) oder Fehlen (−) von Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid.

spricht. Diese Zahlen sagen nichts darüber aus, wie groß das Volumverhältnis beider Gase war, als sie noch mit Kohle in Berührung standen, da ein Teil des Kohlenoxyds noch nachträglich mit Schwefeldioxyd in Reaktion getreten ist, wobei weitere Mengen Kohlendioxyd gebildet wurden.

Zusammenfassung.

Bei einem Atomverhältnis $Mg:C = 1:0{,}5$ reicht die Kohle zur Reduktion des Magnesiumsulfats bei allen untersuchten Temperaturen bei weitem nicht aus. Die Einwirkung von Kohle auf Magnesiumsulfat erfolgt also nicht allein nach der Gleichung:

$$2\,MgSO_4 + C = 2\,MgO + 2\,SO_2 + CO_2, \qquad (I)$$

sondern auch nach der Gleichung:

$$MgSO_4 + C = MgO + SO_2 + CO. \qquad (II)$$

Freilich läßt sich nicht entscheiden, ob die Bildung des Kohlenoxyds und der Mehrverbrauch an Kohle nicht daher kommt, daß das nach Reaktion I gebildete Kohlendioxyd auf unverbrauchte Kohle einwirkt, so daß sich an der Reaktionsmasse das Gleichgewicht:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO \qquad (III)$$

einstellt. Außerdem bildet sich elementarer Schwefel. Dieser entsteht durch die Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Schwefeldioxyd entsprechend der Gleichung:

$$SO_2 + 2\,CO = 2\,CO_2 + S. \qquad (IV)$$

Aus diesen Nebenreaktionen erklärt sich, daß nicht, wie es Gleichung I verlangt, 0,5, sondern wenigstens 1 Atom Kohlenstoff für 1 Atom Magnesium zur vollständigen Reduktion erforderlich ist.

Bei einem Atomverhältnis $Mg:C = 1:1$ reicht die Kohle zur Reduktion des Sulfats etwa aus, denn es wurde einerseits keine überschüssige Kohle in der Endsubstanz festgestellt, andererseits bei Temperaturen über 850° das Magnesiumsulfat beinahe quantitativ reduziert.

Vergrößert man die Kohlemenge zum Atomverhältnis $Mg:C = 1:1{,}5$, so beobachtet man nur bei Temperaturen von 650 und 750° einen Kohleüberschuß im Glührückstand. Bei

850 und 950° ist alle Kohle verbraucht. Dieser Mehrverbrauch an Kohle bedingt eine Steigerung der Kohlenoxydmenge, die sich nach Gleichung IV mit Schwefeldioxyd umsetzt. Daher steigt die Menge des elementaren Schwefels. Außerdem tritt zum ersten Male die Bildung von Magnesiumsulfid auf, die nach der Reaktionsgleichung:

$$MgSO_4 + 4C = MgS + 4CO \qquad (V)$$

erfolgt.

Bei einem Atomverhältnis Mg : C = 1 : 2 beobachtet man erstmals bei allen Temperaturen einen Kohleüberschuß im Glührückstand. Neben Magnesiumsulfid treten größere Mengen elementaren Schwefels auf, unter den Destillationsprodukten entstehen Spuren von Schwefelkohlenstoff. Dieser bildet sich, indem Schwefeldampf und Kohle nach der Gleichung:

$$C + 2S = CS_2 \qquad (VI)$$

aufeinander einwirken.

Beim Atomverhältnis Mg : C = 1 : 3 bleibt annähernd ein Drittel der zugefügten Kohlemenge im Glührückstand. Dem höheren Kohlegehalt entsprechend wachsen die Mengen an Schwefel, Magnesiumsulfid und Schwefelkohlenstoff. Außerdem bildet sich unter diesen Reaktionsbedingungen auch Schwefelwasserstoff durch die Umsetzung des Magnesiumsulfids mit Wasserdampf nach der Gleichung:

$$MgS + H_2O = H_2S + MgO. \qquad (VII)$$

Ein Teil des Schwefels kann von nun an auch dadurch gebildet sein, daß Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd sich nach der Gleichung:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S \qquad (VIII)$$

umgesetzt haben.

Bei einem Atomverhältnis Mg : C wie 1 : 4 tritt als neues Reaktionsprodukt Kohlenoxysulfid hinzu. Seine Bildung erklärt sich so, daß der unter diesen Bedingungen schon in hoher Konzentration vorhandene Schwefeldampf mit Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$CO + S = COS \qquad (IX)$$

zusammentritt.

Für die chemische Gewinnung des Schwefels aus Kieserit ist eine Mischung von Magnesiumsulfat und Kohle im Molverhältnis 1:1 bis 1:1,5 und eine Reaktionstemperatur von 850—950° am günstigsten. Unter diesen Bedingungen wird Magnesiumsulfat quantitativ zu Magnesiumoxyd reduziert, wobei etwa 98% des Schwefels als Schwefeldioxyd gasförmig entweichen. Der Rest sublimiert als elementarer Schwefel.

---

2. Die Reduktion von Gips und Anhydrit durch Kohle.

In Gemeinschaft mit Herrn Dr. **H. Feld.**

Die Reduktion von Calciumsulfat durch Kohle führte Berthier[1]) zuerst aus. Durch Erhitzung einer Mischung von Kohle und Gips in einem bedeckten Tiegel auf Weißglut gelang es ihm, reines Calciumsulfid zu erhalten. Der Gedanke, diese Reaktion zur Gewinnung des Schwefels technisch zu verwerten, geht auf Köhsel[2]) zurück. Derselbe Vorschlag ist später noch mehrfach wiederholt, aber bis vor wenige Jahre nie praktisch durchgeführt worden. In etwas anderer Weise wollen Claus, Baranoff und Hild[3]) den Schwefelgehalt des Gipses ausnutzen. Sie erhitzen ein Gips–Kohlegemisch in Retorten, wobei die Reaktion:

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$

ein Endgas mit 90% Kohlensäure liefern soll. Dieses lassen sie in wäßriger Lösung auf Calciumsulfid einwirken, wobei Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff entstehen. Der so gebildete Schwefelwasserstoff soll über Gips bei Rotglut geleitet werden, wobei die Reaktion:

$$3CaSO_4 + 4H_2S = 3CaS + 4SO_2 + 4H_2O$$

eintreten soll. In dieser Weise sollte sich das Calciumsulfat mit Kohle quantitativ in Calciumcarbonat und Schwefeldioxyd umwandeln lassen. Von diesem Verfahren hatte sich zunächst

---

[1]) Ann. chim. phys. 22, 236 (1823).

[2]) Wagners Jahresber. 1856, S. 57.

[3]) D.R.P. Nr. 104188; Lunge, Handbuch der Soda-Industrie I, S. 1009 (1903).

nur der zweite Teil, die Gewinnung des Schwefelwasserstoffs in der Großindustrie eingeführt. Es ist dies das von Chance und Claus zur Verarbeitung der Rückstände aus der Leblanc-Sodafabrikation gefundene Verfahren, das zu diesem Zwecke in Deutschland von der chemischen Fabrik „Rhenania" in Stolberg aufgenommen wurde.[1])

Seit 1916 wird nun auf Anregung von Franz Fischer in Mülheim auch der erste Teil des obigen Prozesses, nämlich die Reduktion von Anhydrit mit Kohle von der Deutschen Claus-Schwefel-Gesellschaft in Bernburg und Wahlbeck[2]) im Großen ausgeführt. In beiden Werken erfolgt die Weiterverarbeitung des Calciumsulfids nach dem Verfahren von Schaffner und Helbig[3]), das auf der Anwendung von Magnesiumchlorid zur Zersetzung des Schwefelcalciums beruht:

$$CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S.$$

Dieses wurde zur Verarbeitung der Rückstände der Leblanc-Sodafabrikation in England einige Jahre von Chance ausgeführt, der das erforderliche Magnesiumchlorid aus Magnesiumoxyd, Calciumchlorid und Kohlensäure immer wiedergewann. Dann wurde es durch den oben genannten Chance-Claus-Prozeß verdrängt. In Deutschland, wo die Bedingungen zur Ausführung dieses Verfahrens viel günstiger liegen, da das Magnesiumchlorid aus den Ablaugen der Chlorkaliumfabrikation benutzt werden könnte, hatte sich das Schaffner-Helbig-Verfahren zunächst nicht eingebürgert. Der so gewonnene Schwefelwasserstoff wird nach Beimengung der berechneten Menge Luft im Claus-Ofen zu Schwefel verbrannt. Dieser hat im Durchschnitt einen Gehalt von 99,95%, ist also sehr rein.

Eine andere Verwendungsmöglichkeit des Gipses besteht darin, daß man ihn mit Quarz, Ton und Sand zu einer leichtflüssigen Schlacke verschmilzt, wobei Sauerstoff und Schwefeldioxyd gasförmig entweichen soll.[4]) Bei richtiger Mischung des Zuschlags bildet der Rückstand hydraulischen Zement.[5])

---

[1]) Precht, Kali 9, 297 (1915).

[2]) Näheres hierüber vgl. Kaselitz, Z. f. angew. Chem. 33, 49 (1920).

[3]) Lunge, Handb. d. Soda-Industrie II, Braunschweig 1909, S. 796.

[4]) Kuenzi, Wagners Jahresber. 1858, S. 95.

[5]) Amer. Pat. v. Emmings Nr. 342985 u. engl. Pat. v. Lake Nr. 7355 (1886).

Obwohl Helbig[1]) behauptet, daß sich nach diesem Verfahren unter Gewinnung von Zement eine technische Verwertung des Schwefels erzielen lasse, so ist dasselbe doch niemals in größerem Maßstabe ausgeführt worden. Wirtschaftliche Bedeutung hat es erst gewonnen, als nach den Vorschlägen der Elberfelder Farbwerke vorm. Bayer & Co. dem Gemisch noch Kohle beigemengt wurde, wodurch die starke Schwefelsäure zur schwächeren schwefligen Säure reduziert wird, die dann leichter durch Kieselsäure zersetzt werden kann.[2]) Der Prozeß wird in Drehöfen ausgeführt, wie sie die Zementindustrie verwendet. Der Rückstand ist ein gut verwendbarer Zement, das entweichende Schwefeldioxyd eignet sich zur Verarbeitung auf Schwefelsäure.

Obwohl also die Reduktion von Gips durch Kohle schon eine gewisse technische Bedeutung gewonnen hat, liegen bisher nur wenige Angaben darüber vor, in welcher Weise diese Reduktion erfolgt. Die wissenschaftliche Durcharbeitung dieser Reaktion ist der Zweck der folgenden Versuche.

Gefällter Gips wurde mit fein pulverisierter Holzkohle im Verhältnis $CaSO_4 . 2H_2O : C = 4 : 1$ innigst gemischt. Diese Mischung wurde in das Porzellanschiffchen der im ersten Teil beschriebenen Versuchsanordnung (Fig. 1) gebracht. Nur wurden bei den folgenden Versuchen die Flaschen mit Jodlösung fortgelassen, da sich sehr bald zeigte, daß bei diesen Versuchen weder Schwefeldioxyd noch Schwefelwasserstoff entweicht.

Im Glührückstand wurde der Gehalt an Kohle, Sulfid und Sulfat in der gleichen Weise wie im ersten Teil der Untersuchungen bestimmt. Zur Bestimmung des Calciumgehaltes wurde in einem Teil der Substanz, aus dem die Kohle entfernt war, das Calcium als Calciumoxalat ausgefällt, geglüht und als Oxyd gewogen. Der Gehalt des Rückstandes an Calciumoxyd wurde aus der Differenz des Gesamtcalciumgehaltes der Substanz und ihres Gehaltes an Sulfat und Sulfid errechnet.

Die durch den Stickstoffstrom übergetriebenen gasförmigen Produkte bestanden aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Das Kohlendioxyd wurde, wie im ersten Teil der Untersuchung,

---

[1]) Chem.-Ztg. 41, 305 u. 325 (1917).
[2]) Die Naturwissenschaften 17, 870 (1919).

durch Absorption in Kalilauge und Rücktitration der unverbrauchten Lauge mit Salzsäure unter Zusatz von Bariumchlorid und Phenolphtalein bestimmt. Die Ermittlung des Kohlenoxydgehaltes geschah in der Weise, daß ein bestimmtes Volum des in Gasometer 2 aufgefangenen Endgases in einer Hempel-Pipette mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bis zur Absorption des Kohlenoxyds geschüttelt wurde. Die für Kohlenoxyd und Kohlendioxyd angegebenen Werte sind bereits auf Normalbedingungen reduziert.

Das Ergebnis der ersten Versuche ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Reduktionstemperatur ° C	Reduktionsdauer in Stunden	Glührückstand		
		% C	% $CaSO_4$	% CaS
480	23,0	19,7 [1])	75,6	4,7
650	22,5	14,6	29,9	55,5
860	5,0	12,0	16,4	71,6
1000	3,0	11,9	5,7	82,4
1175	1,0	10,5	1,1	—

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Reduktion schon unter 500°, aber nur mit sehr geringer Geschwindigkeit, einsetzt. Bei 1175° ist sie schon innerhalb einer Stunde nahezu beendet. Der Glührückstand bestand aus einem Gemisch von Kohle, Calciumsulfat und Calciumsulfid. Calciumoxyd konnte bei den Versuchen zwischen 480 und 1000° nicht nachgewiesen werden. Dies ist besonders deshalb bemerkenswert, weil die unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erfolgende Reduktion von Magnesiumsulfat zu fast reinem Oxyd führt. Da, wie die obige Tabelle zeigt, die Reduktion zwischen 650 und 850° einsetzt, wurde innerhalb dieses Gebiets noch eine Reihe von Versuchen angestellt, die in der folgenden Tabelle zusammengefaßt sind.

---

[1]) Die einzelnen Analysendaten sind in der Dissertation von Herrn Dr. Hans Feld, „Wissenschaftliche Beiträge zur Frage der Gewinnung von Schwefel aus Calciumsulfat," Freiburg i/B. 1919, enthalten und der Raumersparnis wegen hier fortgelassen worden.

Reduktionstemperatur °C	Reduktionsdauer in Stunden	Glührückstand		
		% C	% $CaSO_4$	% CaS
720	8	16,07	67,42	16,54
„	16	11,60	44,91	43,59
„	22	10,80	35,99	53,20
780	8	3,67	4,01	92,31
„	24	3,99	3,69	92,36
„	48	3,57	4,92	93,49

Die Mengenverhältnisse von Calciumsulfat und Kohle wurden bei diesen Versuchen absichtlich so gewählt, daß Kohle stets im Überschuß war. Nimmt man an, daß die Reaktion entsprechend der Gleichung:

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2 \qquad (I)$$

verläuft, so hätte bei dem gewählten Mengenverhältnis von $CaSO_4.2H_2O : C = 4:1$ im Ausgangsgemisch nach vollständiger Reduktion der Kohleüberschuß 21% betragen müssen, doch wurde bei den Versuchen, bei welchen die Reduktion beendet war, nur ein Kohleüberschuß von 3—10% gefunden. Das beweist, daß ein Teil der Kohle nur in Kohlenoxyd verwandelt wurde. Daß nicht alle Kohle in Kohlenoxyd überging, geht daraus mit Sicherheit hervor, daß nach vollkommener Reduktion des Calciumsulfats überhaupt noch ein Kohleüberschuß vorhanden war, während bei einem Reaktionsverlauf nach der Gleichung:

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO \qquad (II)$$

dem Reaktionsgemisch zur vollkommenen Reduktion 7% Kohle gefehlt hätte.

Es liegt daher die Vermutung nahe, daß sich, der jeweils herrschenden Temperatur entsprechend, das Gleichgewicht:

$$2CO \rightleftharpoons C + CO_2 \qquad (III)$$

eingestellt hatte. Um diese zu prüfen, wurde das entweichende Gasgemisch aufgefangen und die Zusammensetzung desselben gasanalytisch bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temp. °C	CO_2 ccm	CO ccm	CO_2 Volum-%	Mittel	CO Volum-%	Mittel
720	92	153	37,6		62,4	
„	156	266	37,0		63,0	
„	266	450	37,2	37,2	62,8	62,8
„	258	435	37,3		62,7	
„	122	207	37,1		62,9	
780	187	402	31,5		68,5	
„	177	393	31,1		68,9	
„	183	417	30,5		69,5	
„	192	435	30,6	31,0	69,4	69,0
„	169	375	31,1		68,9	
„	203	454	30,9		69,1	
„	298	647	31,5		68,5	

Das Kohlenoxyd–Kohle–Kohlendioxydgleichgewicht ist bekanntlich von Boudouard[1]) genau untersucht worden. Er fand bei einer Temperatur von 720° 41,0 Volumprozent CO_2 und 59,0 Volumprozent CO und bei einer Temperatur von 780° 19,0 Volumprozent CO_2 und 81,0 Volumprozent CO.

Das von uns bei einer Temperatur von 720° gefundene Kohlenoxyd–Kohlendioxydgemisch entspricht nach den Boudouardschen Messungen einer Temperatur von 728°. Weder die Boudouardschen, noch unsere Messungen sind so genau, daß ein Temperaturunterschied von 8° als außerhalb der Fehlergrenzen fallend bezeichnet werden kann. Das von uns bei einer Temperatur von 780° gefundene Kohlenoxyd–Kohlendioxydgemisch entspricht nach Boudouard einer Temperatur von 750°. Die Differenz ist leicht zu erklären. Die Reaktion zwischen Gips und Kohle beginnt schon, bevor das Reaktionsgemisch auf die Temperatur von 750° erwärmt ist, und ist bereits zu Ende, bevor das Reaktionsgemisch die Ofentemperatur von 780° angenommen hat. Das Volumverhältnis von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gibt also die Temperatur an, bei der tatsächlich unter diesen Bedingungen im Mittel die Reduktion vor sich gegangen ist. Wir können also das Boudouardsche Gleichgewicht in diesem Falle zur Bestimmung der Reaktionstemperatur benutzen und finden so die Temperaturen von 728 und 750°, im Mittel 740°.

[1]) Ann. chim. phys. 24, 5 (1901).

Versuchen wir, die hier gewonnenen Erfahrungen auf die Reduktion des Magnesiumsulfats zu übertragen! Auch dort wird sich die Reduktion unter Kohlenoxd- und die unter Kohlendioxydbildung, solange noch ein Kohleüberschuß vorhanden ist, in der Weise übereinander lagern, daß sich gleichzeitig das Kohlenoxyd–Kohle–Kohlendioxydleichgewicht einstellt. Dadurch aber, daß ein Teil des entstandenen Kohlenoxyds auf das Schwefeldioxyd im Dampfraum reduzierend wirkt und sich dabei zu Kohlendioxyd oxydiert, ist in den aufgefangenen Endgasen die Kohlenoxydmenge kleiner und die Kohlendioxydmenge wesentlich größer, als der Gleichgewichtseinstellung bei der Reaktionstemperatur entspricht. Tatsächlich wurde im Mittel das Verhältnis von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd zu 1,91 gefunden, was nach den Boudouardschen Zahlen einer Temperatur von 675° entsprechen würde, während die Reduktion des Magnesiumsulfats, wie wir gesehen haben, erst bei einer Temperatur von 850° lebhaft erfolgt.

Bei Calciumsulfat führt die Reduktion mit Kohle unter geeigneten Versuchsbedingungen, wie hier bewiesen wurde, zu reinem Sulfid, und das gleiche gilt auch für Strontium- und Bariumsulfat. Magnesiumsulfat hingegen wird durch Kohle in nahezu reines Magnesiumoxyd verwandelt. Dies war aus den Wärmetönungen der entsprechenden Reaktionen von vorn herein zu erwarten. In der folgenden Tabelle sind unter A die Wärmetönungen der Reaktion:

$$MeSO_4 + 2C = MeS + 2CO_2$$

und unter B die Wärmetönungen der Reaktion:

$$MeSO_4 + {}^1/_2C = MeO + SO_2 + {}^1/_2CO_2$$

und in der letzten Kolumne die Differenzen A—B, alles in kg-cal gemessen, angeführt.

Me	A	B	A – B
Mg	−28,3	−19,3	− 9,0
Ca	−32,0	−47,8	+15,8
Sr	−37,3	−62,8	+25,5
Ba	−43,3	−74,1	+30,8

Wie man aus der letzten Spalte dieser Tabelle ersieht, erfordert nur beim Magnesium die Bildung von Sulfid mehr

Wärme als die von Oxyd. Bei den drei anderen Erdalkalimetallen ist es umgekehrt.

Im Vergleich zu dem außerordentlich verwickelten Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Magnesiumsulfat sind die bei der Reduktion der anderen Erdalkalisulfate sich abspielenden Vorgänge einfach. Die Reaktion ist von dem Verhältnis von Erdalkalisulfat zu Kohle im Ausgangsgemisch unabhängig und verläuft, wie obige Zahlen beweisen, beim Calcium zufällig angenähert nach dem Reaktionsschema:

$$CaSO_4 + 3C = CaS + CO_2 + 2CO.$$

Bei Strontium- und Bariumsulfat muß das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd, der höheren Reaktionstemperatur entsprechend, zugunsten des Kohlenoxyds verschoben sein.

---

3. Das Calciumsulfid–Carbonatgleichgewicht.

In Gemeinschaft mit Frl. Dr. **Italiener** und Frl. **Hesse**.

Nachdem somit die Reaktionsbedingungen der Sulfat–Sulfidumwandlung festgelegt waren, wurde die Einwirkung eines Kohlendioxyd–Wasserdampfgemisches auf Sulfid untersucht, um zu sehen, ob und wie weit sich eine Umwandlung entsprechend der Gleichung:

$$CaS + H_2O + CO_2 = CaCO_3 + H_2S$$

erzielen ließe. Die Reaktionstemperatur durfte hierbei niemals die überschreiten, die dem Partialdruck der Kohlensäure im Calciumcarbonat entspricht. Bei einem Kohlensäurepartialdruck von $^1/_2$ Atmosphäre, wie er bei den folgenden Versuchen herrschte, ist dies eine Temperatur von 850°.[1])

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die beiden vorgelegten Waschflaschen wurden je mit einem bestimmten Volum Bleiacetat und Essigsäure gefüllt und zur Kühlung in Eiswasser gestellt. Die durchgeschickte Kohlensäuremenge wurde im Strömungsmesser gemessen, die Wassermenge dadurch bestimmt, daß die Bleiacetatflaschen vor und nach dem Versuch

[1]) **Riesenfeld**, Journ. d. Chem. u. Phys. 7, 561 (1909).

gewogen wurden. Nach jedem Versuch wurde das in den Waschflaschen gebildete Bleisulfid abfiltriert, gewogen und daraus die übergegangene Menge Schwefelwasserstoff berechnet. Als Ausgangsmaterial diente das gleiche Calciumsulfat–Kohlegemisch ($CaSO_4.2H_2O : C = 4 : 1$). Dieses wurde zunächst eine Stunde bei über 1000° reduziert. Nach den im 2. Abschnitt angegebenen Zahlen war sichergestellt, daß hierdurch eine nahezu vollkommene Reduktion zu Calciumsulfid erreicht ist. Hierauf wurde der Heizstrom des elektrischen Widerstandsofens verringert, bis sich die in Spalte 1 der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen eingestellt hatten. Dann wurde 1 Stunde lang gleichzeitig ein Strom von Kohlendioxyd und Wasserdampf über die Substanz geleitet. Das Kohlendioxyd wurde einem Kippschen Apparat, der Wasserdampf einem Dampftopf entnommen. Sie vereinigten sich in einem T-Stück, das zwischen Strömungsmesser und Quarzrohr eingeschaltet wurde. Die Gasströme wurden hierbei so reguliert, daß das Doppelte der obiger Umsetzungsgleichung entsprechenden Kohlendioxydmenge übergeleitet wurde. Der Wasserdampfstrom ließ sich nicht mit der gleichen Genauigkeit regulieren. Das Gasgemisch enthielt (in Molen gemessen) immer mehr Wasserdampf als Kohlendioxyd. Beim letzten Versuch diente als Ausgangsmaterial reines Calciumsulfid. Wasserdampf und Kohlendioxyd standen bei diesem Versuch recht genau im Verhältnis 1 : 1. Dies wurde dadurch erreicht, daß der Kohlendioxydstrom zunächst durch einen Kolben geleitet wurde, in dem Wasser auf 82° erhitzt war. Bei dieser Temperatur beträgt der Partialdruck des Wasserdampfs etwa $^1/_2$ Atmosphäre. Dampftopf und T-Stück konnten daher bei diesem Versuch fortfallen. Die Versuchsdauer betrug abweichend von den anderen Versuchen $2^1/_2$ Stunden, und es wurde während dieser Zeit das Fünffache der theoretisch erforderlichen Menge Kohlendioxyd und Wasserdampf über das Calciumsulfid geleitet. Als Vorlage diente Natronlauge, deren Schwefelwasserstoffgehalt nach Beendigung des Versuches durch Titration mit Jod und Thiosulfat bestimmt wurde. Es waren 0,023 g Schwefelwasserstoff übergegangen. Da, wie besondere Versuche zeigten, im Lauf der ersten Stunden die stündlich übergegangene Schwefelwasserstoffmenge annähernd gleich

bleibt, so kann man daraus ohne weiteres die in 1 Stunde übergegangene Schwefelwasserstoffmenge berechnen. Diese Zahl (0,009 g H_2S) ist zum Vergleich mit den anderen, ebenfalls binnen 1 Stunde erhaltenen Zahlen in der 3. Spalte der folgenden Tabelle eingetragen, und daraus ist die Zahl der letzten Spalte berechnet. Die 2. Spalte gibt die zu jedem Versuch benutzte Anzahl Gramme des Ausgangsproduktes, bei den ersten 3 Versuchen also des Gips–Kohlegemisches und beim letzten Versuch des Calciumsulfids. In der letzten Spalte endlich ist verzeichnet, wieviel von der bei völliger Umwandlung des Sulfids in Carbonat theoretisch möglichen Schwefelwasserstoffmenge — in Prozenten ausgedrückt — in der Vorlage gefunden wurde.

Temperatur	g Substanz	g H_2S	% H_2S
505°	19	0,26	9,1
480°	12,5	0,09	6,0
650°	18	0,07	2,7
830°	4,8	0,009	1,0

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß nur ein kleiner Teil des Schwefelgehalts des Calciumsulfids im Verlauf einer Stunde durch Wasserdampf und Kohlendioxyd als Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird. Dies kann seinen Grund darin haben, daß entweder die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist, oder daß das Gleichgewicht:

$$CaS + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2S$$

bei den Versuchstemperaturen schon stark nach der Richtung von Calciumsulfid verschoben ist. Die Tatsache, daß mit Temperaturzunahme unter sonst gleichen Bedingungen nicht mehr, sondern sogar weniger Schwefelwasserstoff ausgetrieben wird, spricht für letzteres.

Um Sicherheit hierüber zu erhalten, wurde die Versuchsanordnung umgekehrt. Das Porzellanschiffchen wurde mit Calciumcarbonat gefüllt und über dieses ein Gasstrom von Schwefelwasserstoff geleitet. Das Wievielfache der theoretischen Menge Schwefelwasserstoff übergeleitet wurde, und die Zeit des Überleitens ist in der folgenden Tabelle verzeichnet,

ebenso die Zusammensetzung des Rückstandes. Der Calcium- und Schwefelgehalt desselben wurde direkt gemessen, und der Carbonat- und Oxydgehalt daraus berechnet. Zur Calciumbestimmung wurde ein Teil des Rückstandes in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak und Ammoniumoxalat versetzt. Das ausgefällte Calciumoxalat wurde abfiltriert, der Niederschlag ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Oxalatgehalt der Lösung durch Titration mit Permanganat ermittelt. Der Schwefelgehalt wurde folgendermaßen bestimmt. Ein Teil des Rückstandes wurde mit einer abgemessenen Menge ungesäuerter Jod–Jodkaliumlösung versetzt und das nicht verbrauchte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Versuchstemperatur betrug 830°.

Stunden	H_2S-Menge	Rückstand		
		% CaS	% $CaCO_3$	% CaO
½	zweifach	73,1	17,7	9,18
1	fünffach	89,1	5,0	5,9

Obige Zusammenstellung zeigt, daß unter diesen Bedingungen eine fast vollkommene Umwandlung von Carbonat in Sulfid eintritt. Die umgekehrte Umwandlung von Sulfid in Carbonat kann daher nur in geringem Maße erfolgen. Das Gleichgewicht ist also weitgehend zugunsten des Calciumsulfids verschoben.

Zum gleichen Ergebnis führt die Anwendung des Nernstschen Wärmesatzes. Die Näherungsformel für chemische Gleichgewichte nimmt für die obige Reaktion die Form an:

$$\log K = \log \frac{(H_2O)(CO_2)}{(H_2S)} = -\frac{24700}{4{,}571\,T} + 1{,}25 \log T + 3{,}8.$$

Daraus berechnen sich für K die Werte:

T	t	K	T	t	K
700	427	11	1000	727	4 470
800	527	135	1100	827	15 100
900	627	912	1200	927	47 900

Hierin bedeutet T die absolute Temperatur und t die Temperatur in °C. Bei den Temperaturen, bei denen sich

das Gleichgewicht schnell genug einstellt (über 700°), ist es also weitgehend nach der Seite des Calciumsulfids hin verschoben. Bei den Temperaturen aber, bei denen das Gleichgewicht für die Umwandlung von Sulfid in Carbonat günstig liegt (unter 500°), ist die Reaktionsgeschwindigkeit bereits so gering, daß eine Einstellung des Gleichgewichtes nicht erreicht werden kann.

Eine praktisch vollständige oder technisch verwendbare Umwandlung von Sulfid in Carbonat ist also auf diesem Wege nicht zu erzielen.

---

4. Die Reduktion von Gips und Anhydrit durch Gase.

In Gemeinschaft mit Frl. **Margarete Hesse.**

Daß ebenso wie Kohle auch reduzierend wirkende Gase Calciumsulfat in Sulfid verwandeln, ist bekannt. Die Reduktion durch Wasserstoff wurde zuerst von Unger[1]) untersucht. Später beschäftigten sich Marino und Danesi[2]) eingehender mit dieser Reaktion. Sie fanden, daß diese schon bei 550° im Verlaufe von 2 Stunden beendet ist. Das Calcium bleibt größtenteils als Sulfid zurück, dem einige Prozent Oxyd (3,9%) und Thiosulfat (2,1%) beigemischt sind. Das entweichende Gasgemisch enthält neben unverbrauchtem Wasserstoff noch Wasserdampf und Schwefelwasserstoff. Die Verfasser wiesen auch bereits darauf hin, daß man in der Praxis an Stelle von reinem Wasserstoff auch Leuchtgas, Wassergas, Luftgas oder Mischgas nehmen kann.

Die Reduktion durch Schwefelwasserstoff[3]) wurde schon auf S. 135 erwähnt. Diese Reaktion verdiente noch ein eingehendes Studium, denn es ist nicht zu erwarten, daß sie so glatt erfolgt, wie in der Patentschrift behauptet wird.

Daß auch Kohlenoxyd und Methan reduzierend wirken, haben ebenfalls Marino und Danesi zuerst erwähnt, ohne aber den Reaktionsvorgang genauer zu untersuchen. Dies ist

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 67, 95 (1848).
[2]) Gazz. chim. ital. 43, I, 423 (1912).
[3]) D.R.P. Nr. 104188.

nun für Methan wenigstens durchgeführt worden. Diese Versuche werden im folgenden beschrieben.

Das zur Reduktion dienende Methan war nahezu rein. Es enthielt weniger als 2 % Luft und keine höheren Kohlenwasserstoffe. Es wurde auf reinen gefällten Gips in folgender Apparatur einwirken gelassen. Das Gas wurde einer Stahlflasche entnommen, passierte einen Strömungsmesser[1]) und ein Quarzrohr, das in einem Heraeusschen Platinwiderstandsofen lag. Hierauf entwich es durch eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche in die Atmosphäre. Das Reaktionsgut, je 2—3 g $CaSO_4.2H_2O$, wurde in ein Porzellanschiffchen gefüllt und dieses in die Mitte des Quarzrohres geschoben, das sich in dem schon angeheizten Ofen befand. Hierauf wurde das Quarzrohr wieder verschlossen und der Gasstrom so reguliert, daß im Verlauf der Reaktionszeit eine bestimmte Gasmenge über das Reaktionsgut hingeleitet wurde. Einige Vorversuche hatten gezeigt, daß die Reduktion nach der Gleichung:

$$CaSO_4 + CH_4 = CaS + CO_2 + 2H_2O$$

erfolgt. In den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuchen wurde jeweils das Zweifache der nach obiger Gleichung erforderlichen Menge Methan im Verlauf von $^1/_2$ Stunde über das Calciumsulfat geleitet. Nach Beendigung des Versuches wurde das Quarzrohr geöffnet, das Schiffchen herausgezogen und der Rückstand analysiert. Der Sulfat-, Sulfid- und Kohlegehalt wurde in der früher beschriebenen Weise direkt bestimmt und der Oxydgehalt aus der Differenz berechnet.

Temperatur	$CaSO_4$	CaS	C	CaO
650°	100	0	0	0
830°	98,3	1,7	0	0
920°	93,1	6,9	0	0
1010°	74,4	27,6	0	0
1100°	31,8	34,9	0	30,6
1200°	0	59,3	2,0	38,7
1400°	0	53,3	3,1	43,6

Unterhalb 800° findet also nur eine Entwässerung des Gipses statt. Die Umwandlung von $CaSO_4.2H_2O$ zu $CaSO_4$

[1]) Riesenfeld, Chem.-Ztg. 42, 510 (1918).

entspricht einem Gewichtsverlust von 20,93%. Bei dem ersten der oben angeführten Versuche wurde übereinstimmend damit ein Gewichtsverlust von 20,91% festgestellt. Bei Temperaturen zwischen 800 und etwa 1000° findet eine Reduktion von Calciumsulfat zu -sulfid statt, ohne daß eine Kohlenabscheidung oder eine Bildung von Calciumoxyd beobachtet werden konnte. Bei der kurzen Reaktionszeit von $^1/_2$ Stunde, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß zu Beginn des Versuches das Reaktionsgut sich erst auf die Ofentemperatur erwärmen mußte, war innerhalb dieses Temperaturintervalls die Reduktion noch nicht vollständig, sondern im günstigsten Fall, bei 1010°, etwas über ein Viertel fortgeschritten. Dieser Versuch wird daher in der folgenden Tabelle mit einem zweiten, bei der gleichen Temperatur ausgeführten verglichen, bei dem nur die Reaktionszeit verdoppelt wurde. Da die Strömungsgeschwindigkeit die gleiche war, so wurde bei diesem Versuche etwa das Vierfache der theoretischen Methanmenge über das Reaktionsgut geleitet.

Zeit	$CaSO_4$	CaS	C	CaO
$^1/_2$ Stunde	74,4	27,6	0	0
1 „	9,6	89,0	0	0

Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß in dem beobachteten Intervall (800—1000°) bei hinreichend langer Reaktionszeit eine quantitative Reduktion von Calciumsulfat zu Calciumsulfid möglich ist.

Bei etwa 1100° setzt eine neue Reaktion ein. Hierbei verwandelt sich ein Teil des Calciumsulfids zu Calciumoxyd, während die äquivalente Schwefelmenge gasförmig entweicht. Ein geringer Beschlag von Schwefelblumen am kühlen, aus dem Widerstandsofen herausragenden Ende des Quarzrohres bewies, daß sich gleichzeitig eine geringe Menge elementaren Schwefels gebildet hatte. Dies erklärte, daß die Titration der vorgelegten Natronlauge mit Jod immer etwas weniger Schwefel anzeigte, als der im Calciumoxyd umgewandelten Menge Calciumsulfid entsprach. Da ein Äquivalent Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure die gleiche Menge Jod reduziert, so gestattet diese Titration keine Ent-

scheidung, ob der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff oder in Form von Schwefeldioxyd entwichen ist.

Obige Versuche zeigen noch, daß, je höher man die Temperatur steigert, ein um so größerer Prozentsatz des Calciumsulfids in -oxyd umgewandelt wird. Bei Temperaturen über 1200° findet gleichzeitig eine Abscheidung von Kohle im Reaktionsgut statt, die offenbar von der Zersetzung des durchgeleiteten Methans herrührt.

Die Beobachtung, daß bei den höchsten bisher untersuchten Temperaturen sich ein beträchtlicher Teil des bei der Reduktion des Calciumsulfats entstandenen Sulfids in Oxyd umgewandelt hatte, legte die Vermutung nahe, daß die bei hoher Temperatur einsetzende neue Reaktion in einer Einwirkung des bei der Reaktion entstandenen Wassers auf das Calciumsulfid entsprechend der Gleichung:

$$CaS + H_2O = CaO + H_2S$$

besteht.[1]) Ist dies der Fall, so war die Möglichkeit gegeben, diese Reaktion dadurch vollkommener zu gestalten, daß man die Wasserkonzentration im Reaktionsgemisch erhöhte, etwa dadurch, daß man gleichzeitig mit dem Methan Wasserdampf über Calciumsulfat leitet.

Zur experimentellen Prüfung diente wieder die oben beschriebene Versuchsanordnung, sie wurde nur in folgender Weise abgeändert. Bei Versuchen mit geringen Wasserdampfmengen wurde das Methan durch einen Kolben geleitet, in dem Wasser auf 82° erhitzt wurde, wodurch sich das Gas so weit mit Wasserdampf sättigt, daß das über das Reaktionsgut geleitete Gasgemisch aus nahe gleichen Raumteilen Methan und Wasserdampf bestand. Bei den Versuchen, bei welchen ein großer Überschuß von Wasserdampf genommen wurde, wurde an Stelle dieses Kolbens ein T-Stück zwischen Strömungsmesser und Quarzrohr eingeschaltet, durch dessen einen

---

[1]) Der Gedanke, glühenden Gips durch Wasserdampf direkt in Calciumoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu zersetzen, ist mehrfach patentiert worden (Lunge, Bd. 2, S. 1008), aber technisch nicht durchführbar, da bei leicht erreichbaren Temperaturen die Zersetzung ganz unzulänglich ist.

Schenkel das Methan, durch dessen anderen der einem Dampftopf entnommene Wasserdampfstrom eintrat. Aus dem dritten Schenkel strömte das Gasgemisch in die als Reaktionsgefäß dienende Quarzröhre, in die das Reaktionsgut auf einem Porzellanschiffchen eingeführt war. Das Verhältnis von Methan zu Wasserdampf wurde bei diesen Versuchen so bestimmt, daß die Methanmenge aus der Angabe der Strömungsmesser entnommen und die Wasserdampfmenge aus der Menge des in der Vorlage gebildeten Kondensats berechnet wurde.

Nach Beendigung dieses Versuches wurde das Reaktionsgut analysiert: das darin enthaltene Calcium, das Sulfat, Sulfid und die Kohle wurden, wie früher, bestimmt und der Calciumoxydgehalt aus der Differenz berechnet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Methans war bei allen Versuchen die gleiche, und zwar wurden bei dem ersten der beiden Vergleichsversuche jeweils auf 1 Mol Calciumsulfat 2 Mole Methan, beim zweiten auf 1 Mol Calciumsulfat 5 Mole Methan übergeleitet. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt:

Temp.	Dauer Min.	Menge CH_4	Verhältnis $CH_4 : H_2O$	$CaSO_4$ %	CaS %	CaO %	C %
1100°	30	2 Mol	1 : 28	42	29,5	28,5	0
1100°	60	5 „	1 : 16	5	16,8	78,2	0
1200°	30	2 „	1 : 36	8,6	0	91,4	0
1200°	60	5 „	1 : 16	0	0,7	99,3	0

Bei diesen Versuchen war Wasserdampf im Verhältnis zu Methan in großem Überschuß vorhanden. Bei einer Versuchsdauer von $^1/_2$ Stunde war die Reduktion weder bei 1100°, noch bei 1200° beendet, wohl aber bei einer Reduktionsdauer von einer Stunde und einer Temperatur von 1200°. Unter diesen Bedingungen besteht der Rückstand aus nahezu reinem Calciumoxyd, und fast aller Schwefel ist in die Vorlage übergegangen.

Die folgenden Versuche geben einen Vergleich über den Verlauf der Reaktion bei 1200° bei einem geringen und einem großen Wasserdampfüberschuß.

Dauer Min.	Menge CH_4	Verhältnis $CH_4 : H_2O$	$CaSO_4$ %	CaS %	CaO %	C %
30	2 Mol	1 : 1	0	31,8	67,2	1,0
30	2 „	1 : 36	8,6	0	91,4	0
60	5 „	1 : 1	0	34,7	62,0	3,3
60	5 „	1 : 16	0	0,7	99,3	0

Wie erwartet, wird also der Schwefel um so vollständiger aus dem Reaktionsgut ausgetrieben, je größer der Wasserdampfüberschuß ist.

Die folgenden Versuche dienten gleichzeitig dem Studium der Destillationsprodukte. Um festzustellen, in welcher Form der Schwefel entweicht, wurde in die erste der vorgelegten Waschflaschen eine gemessene Menge Jodlösung und in die zweite eine abgemessene Menge Thiosulfat gegeben, so daß die durch den Gasstrom mitgerissenen Joddämpfe im Thiosulfat zurückgehalten wurden. Nach der Beendigung des Versuches wurde zunächst die unverbrauchte Menge Jod mit Thiosulfat und, nachdem die Jodlösung durch Thiosulfat entfärbt war, die gebildete freie Säure mit Barytwasser zurücktitriert. Aus diesen beiden Bestimmungen kann man den Gehalt der Gase an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd berechnen.[1]) Die Differenz der aus dem Reaktionsgut entwichenen und der durch Titration in der Vorlage gemessenen Schwefelmenge gibt den in elementarer Form entwichenen Schwefel, der sich größtenteils zwischen Quarzrohr und Waschflaschen als Schwefelblumen kondensierte. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuche. Die Temperatur betrug bei ihnen 1200°, die Überleitungsdauer 30 Minuten. Es wurden zwei Versuchsreihen angesetzt, bei der einen wurden pro Mol Calciumsulfat 2 Mole, bei den anderen 5 Mole Methan übergeleitet. In jeder der Versuchsreihen wurde ein Versuch mit geringem, ein anderer mit großem Wasserüberschuß angestellt.

[1]) Lungesche Methode, vgl. auch S. 122.

Menge CH_4	Verhältnis $CH_4 : H_2O$	Rückstand				Destill. Schwefel als		
		$CaSO_4$ %	CaS %	CaO %	C %	H_2S %	SO_2 %	S %
2 Mole	1 : 1	0	31,8	67,2	1,0	0	93,5	6,5
2 „	1 : 30	0	0	100	0	0	100	0
5 „	1 : 1	0	44	53	3	0	73,3	26,7
5 „	1 : 30	0	0	100	0	1,5	98,5	0

In allen vier Versuchen ist die Reduktion des Calciumsulfats vollkommen. Wurde ein großer Wasserüberschuß genommen, so enthielt der Rückstand reines Calciumoxyd, bei geringem Wasserüberschuß aber bestand er aus einem Gemisch von Calciumoxyd und Calciumsulfid. Bei großem Wasserüberschuß wurde praktisch aller Schwefel als Schwefeldioxyd übergetrieben, bei geringem Wasserüberschuß aber destillierte ein Teil des Schwefels in elementarer Form über. In keinem einzigen Falle konnte ein größerer Prozentsatz Schwefelwasserstoff festgestellt werden. Ein weiterer Versuch bei 1300° führte zu folgendem Ergebnis.

Menge CH_4	Verhältnis $CH_4 : H_2O$	Rückstand				Destill. Schwefel als		
		$CaSO_4$ %	CaS %	CaO %	C %	H_2S %	SO_2 %	S %
5 Mol	1 : 2	5,16	1,98	92,76	0	3,2	14,7	82,1

Je höher man die Temperatur wählt, bei um so geringerer Wasserbeimengung kann man also die Umwandlung des Calciumsulfids in Calciumoxyd erzielen.

Die Abscheidung von Kohlenstoff ist gering und findet bei den Versuchen mit großem Wasserdampfüberschuß überhaupt nicht mehr statt, da die Kohle alsdann zu Kohlenoxyd oxydiert wird. Hierbei bildet sich gleichzeitig Wasserstoff.

Der Nachweis der Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde in folgender Weise geführt. Das Endgas, das aus Kohlendioxyd, Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd bestand, wurde in einem Gasometer aufgefangen und in einem aliquoten Teil desselben die Kohlensäure mit Kalilauge absorbiert. Dem Rest wurde eine bekannte Menge Sauerstoff beigemengt und

das Gemisch in eine Explosionspipette übergeleitet. Nach der Explosion wurde die hierbei gebildete Kohlensäure von neuem mit Kalilauge absorbiert und endlich die Menge des zurückgebliebenen Sauerstoffs bestimmt. Aus der angewandten Gasmenge, der gebildeten Kohlendioxydmenge und der verbrauchten Sauerstoffmenge ließ sich die Zusammensetzung des Gasgemisches berechnen. Das Gasgemisch bestand größtenteils aus Methan, dem etwas Wasserstoff und wenig Kohlenoxyd beigemengt war.

Die obigen Versuche wurden, wie schon gesagt, in der Annahme angestellt, daß sich beim gleichzeitigen Überleiten von Methan und Wasserdampf die folgenden beiden Reaktionen nebeneinander abspielen:

$$CaSO_4 + CH_4 = CaS + CO_2 + 2H_2O$$

$$CaS + H_2O = CaO + H_2S.$$

Die Versuche bewiesen aber, daß praktisch gar kein Schwefelwasserstoff gebildet wird, sondern je nach den Versuchsbedingungen der Schwefel zum größten Teil als elementarer Schwefel oder als Schwefeldioxyd entweicht. Die Abscheidung von elementarem Schwefel ist hinreichend geklärt durch die Tatsache, daß Schwefelwasserstoff bei 1200° zu 37% und bei 1300% zu 47% dissoziiert ist.[1]) Die Bildung von Schwefeldioxyd bei diesen Versuchen läßt sich indessen, da Luft vollkommen ausgeschlossen war, nur dadurch erklären, daß eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Wasser entsprechend der Gleichung:

$$H_2S + 2H_2O = SO_2 + 3H_2$$

erfolgt. Mit dieser Annahme stimmt überein, daß, je größer der Wasserüberschuß ist, eine um so größere Menge als Schwefeldioxyd entweicht, während bei geringem Wasserdampfüberschuß sich mehr elementarer Schwefel bildet.

Nach Abschluß dieser Untersuchung sahen wir; daß die Bildung von Wasserstoff bei der Einwirkung von Wasser auf Schwefel bei hohen Temperaturen bereits von Randall,

---

[1]) Preuner, Z. f. anorg. Chem. 55, 279 (1907).

Russel und Bichowsky[1]) beobachtet worden war. Diese haben das Gleichgewicht

$$2H_2O + S_2 = H_2S + SO_2 + H_2$$

untersucht. Über die Lage des Gleichgewichts ist aus obigem Referate nichts zu ersehen, die Originalarbeit war mir nicht zugänglich.

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Methan und Wasserdampf auf Calciumsulfat bei Temperaturen von über 1000° gehen also die folgenden vier Reaktionen:

$$CaSO_4 + CH_4 = CaS + CO_2 + 2H_2O \quad (I)$$
$$CaSO_4 + CH_4 = CaO + CO_2 + H_2S + H_2O \quad (II)$$
$$CaSO_4 + CH_4 = CaO + CO_2 + S + H_2O + H_2 \quad (III)$$
$$CaSO_4 + CH_4 + H_2O = CaO + CO_2 + SO_2 + 3H_2 \quad (IV)$$

nebeneinander vor sich.

Temperaturerhöhung begünstigt die Reaktionen II—IV. So kann man durch gleichzeitiges Überleiten von Methan und Wasserdampf in einer Operation Gips und Anhydrit in Calciumoxyd verwandeln. Der Schwefel geht hierbei, da die Umsetzungsprodukte von Reaktion (II) hinter denen von (III) und (IV) zurücktreten, zum weitaus größten Teil als elementarer Schwefel und als Schwefeldioxyd über. Die Erhöhung der Wasserdampfkonzentration im Gasraum endlich begünstigt die Reaktion (IV), also die Bildung von Schwefeldioxyd.

---

5. Die Zersetzung von Calciumsulfid durch Wasserdampf und die direkte Umwandlung von Gips und Anhydrit in Oxyd.

In Gemeinschaft mit Frl. **Margarete Hesse.**

Die in Teil 4 beobachteten Reaktionen wurden darauf zurückgeführt, daß Wasserdampf bei Temperaturen über 1000° Calciumsulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Calciumoxyd zersetzt, und daß der dabei gebildete Schwefelwasserstoff teilweise in seine Komponenten zerfällt und teilweise weiter

[1]) Chem. Centr. 1918, I, S. 252.

zu Schwefeldioxyd oxydiert wird. Die Reaktionsverhältnisse werden einfacher und durchsichtiger, wenn man statt von Calciumsulfat von Calciumsulfid ausgeht. Nebenbei ergibt sich hierbei auch, ob die Annahme der intermediären Bildung dieses Stoffes berechtigt war. Im folgenden wurde daher unter sonst gleichen Verhältnissen Wasserdampf mit Calciumsulfid in Reaktion gebracht. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie bei den früheren Versuchen, nur strömte Wasserdampf allein durch das Quarzrohr, und wurde das Schiffchen statt mit Calciumsulfat mit Calciumsulfid beschickt. Zur Messung des übergeleiteten Wasserdampfes wurde die Menge des in der Vorlage kondensierten Wassers volumetrisch bestimmt. Hieraus wurde berechnet, wieviel Mol Wasser pro Mol Calciumsulfid übergeleitet wurden. Nach Beendigung jedes Versuches wurde der Rückstand des Schiffchens in der Weise analysiert, daß der Calcium- und Schwefelgehalt direkt bestimmt wurde. Daraus wurde die prozentische Zusammensetzung an Calciumsulfid und -oxyd berechnet. Aus der Rücktitration der vorgelegten Jodlösung mit Thiosulfat und Barytwasser wurde in der oben beschriebenen Weise bestimmt, wieviel Prozente des übergegangenen Schwefels als Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd überdestilliert waren. Die fehlende Schwefelmenge war in elementarer Form übergegangen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Temp.	Dauer Min.	g CaS	Mol H_2O	Rückstand		Übergegang. Schwefel als		
				CaS %	CaO %	H_2S %	SO_2 %	S_2 %
1000°	10	0,59	65	5,26	94,47	0,64	12,7	87,0
„	45	0,72	80	4,97	95,03	3,3	23,5	73,2
„	12	0,57	100	7,88	92,12	5,0	22,0	73,0
„	30	0,50	100	5,62	94,38	6,9	18,4	74,7
1200°	15	0,38	31	35,80	64,20	0	30	70
„	30	0,31	433	0	100,00	5	80	15
„	30	0,37	645	0,96	99,04	0	89,2	10,8
1300°	10	3,96	15	7,15	92,58	—	—	—
„	30	0,40	20	5,40	94,60	27,2	0,2	72,6
„	15	0,55	30	0,45	99,55	6,5	55,0	38,5

Bei allen Versuchen konnte im Endgas Wasserstoff nachgewiesen werden. Wieder ging der Schwefel unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr als elementarer Schwefel über, je geringer, um so mehr als Schwefeldioxyd, je größer die übergeleitete Wasserdampfmenge war. Ebenso ist eine um so geringere Menge Wasserdampf erforderlich, um die gleiche Menge Calciumsulfid in Calciumoxyd zu verwandeln, je höher die Reaktionstemperatur liegt.

Damit ist die Berechtigung unserer Annahme erwiesen. Es verlaufen also folgende Reaktionen nebeneinander:

$$CaS + H_2O \rightleftharpoons CaO + H_2S \qquad (I)$$

$$2H_2S \rightleftharpoons 2H_2 + S_2 \qquad (II)$$

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons SO_2 + 3H_2 \qquad (III)$$

Die Lage vom Gleichgewicht (II) ist bekannt.[1]) Für Gleichgewicht (I) gibt die Nernstsche Näherungsformel den Ausdruck:

$$\log K = \frac{16\,500}{4{,}571\,T} + 0{,}6\,.$$

Daraus berechnet sich:

T	t	K	T	t	K
1000	727	16 000	1600	1327	720
1200	927	4 100	1800	1527	400
1400	1127	1 500	2000	1727	250

Für das Gleichgewicht (III) lautet die Nernstsche Näherungsformel:

$$\log K = \frac{106\,100}{4{,}571\,T} - 3{,}5 \log T - 3{,}2\,.$$

Daraus berechnet sich:

T	t	K	T	t	K
1000	727	$20 \cdot 10^6$	1600	1327	$11 \cdot 10^2$
1200	927	$27 \cdot 10^4$	1800	1527	$17 \cdot 10^1$
1400	1127	$12 \cdot 10^3$	2000	1727	35.

[1]) Preuner, a. a. O.

Der Größenordnung nach, und mehr kann man nach den vorliegenden Erfahrungen nicht aussagen, stimmen Beobachtung und Berechnung überein.

Nach dem Gesagten konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, daß es auch gelingen mußte, unter Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel aus Calciumsulfat in einer einzigen Operation den Schwefel in gasförmiger Form überzutreiben. Durch Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes sollte man es in der Hand haben, hierbei den größten Teil des Schwefels je nach Wunsch entweder in elementarer Form oder als Schwefeldioxyd überzutreiben. Um dies zu erweisen, wurden die folgenden Versuche gemacht. Das Porzellanschiffchen wurde mit einem Gemisch von Gips und Kohle beschickt, und zwar wurden hierzu je drei Gewichtsteile gefällter Gips innigst mit einem Gewichtsteil Holzkohle verrieben. Über dieses Gemisch wurde bei 1200° im Verlauf einer halben Stunde Wasserdampf übergeleitet. Die erste Waschflasche wurde wieder mit einer abgemessenen Menge Jod-, die zweite mit Thiosulfatlösung beschickt. Der Wasserüberschuß wurde wie bei den früheren Versuchen bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Rückstand wie früher analysiert, und es wurde ebenso aus der Titration der vorgelegten Jodlösung mit Thiosulfatlösung und Barytwasser ermittelt, zu welchem Prozentsatz der Schwefel in elementarer Form, als Schwefelwasserstoff und als Schwefeldioxyd übergegangen war.

Temp.	Dauer Min.	Gemisch g	Mol H_2O	Rückstand				Übergegang. Schwefel als		
				$CaSO_4$ %	CaS %	CaO %	C %	H_2S %	SO_2 %	S_2 %
1200°	30	0,70	300	0	Spuren	100	0	7,1	23,6	69,3
„	30	0,70	850	0	0	100	0	0,8	41,8	57,4
1300°	15	2,59	55	Spuren	7,4	92,6	0	—	—	—

Die Umwandlung des Sulfats in Oxyd war bei 1200° vollständig, bei 1300° mit der mehr als dreifachen Substanzmenge in der halben Versuchszeit nahezu gelungen. Von den früheren Kohlereduktionsversuchen unterscheiden sich die unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf ausgeführten dadurch, daß bei diesen im Rückstand kein Kohlenstoff mehr vorhanden

ist. Dies ist besonders deshalb bemerkenswert, weil der Kohleüberschuß bei diesen Versuchen ($CaSO_4.2H_2O : C = 3 : 1$) größer ist als bei den früheren ($CaSO_4.2H_2O : C = 4 : 1$). Im Wasserdampfstrom ist die überschüssige Kohle also unter Wassergasbildung vollständig verbrannt. Trotz des großen Wasserüberschusses wurde der Schwefel nicht, wie man nach den vorhergehenden Versuchen hätte erwarten können, als Schwefeldioxyd, sondern auch bei 300-fachem Wasserüberschuß noch zum größten Teil als elementarer Schwefel und erst bei einem 850-fachen Wasserüberschuß etwa zur Hälfte als elementarer Schwefel und zur Hälfte als Schwefeldioxyd übergetrieben. Dies kommt daher, daß die bei der Verbrennung der Kohle entstandenen Gase — Kohlenoxyd und Wasserstoff — das primär gebildete Schwefeldioxyd wieder zu Schwefel reduzierten. In der gleichzeitigen Reduktion des Calciumsulfats mit Kohle und Oxydation des entstandenen Sulfids mit Wasserdampf besitzen wir also ein Verfahren, um in einer einzigen Operation den Gesamtschwefelgehalt des Gipses oder Anhydrits in flüchtige Schwefelverbindungen zu überführen.

Ein Teil der Untersuchungen ist durch Mittel bestritten worden, die mir die Deutsche Petroleum-Aktiengesellschaft in Berlin freundlichst zur Verfügung stellte. Es sei mir gestattet, ihr hierfür meinen besten Dank auszusprechen.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

1. Über „Furolgrün";

von

Otto Fischer und **Ludwig Grahl.**

(Eingegangen am 8. Mai 1920.)

Durch Einwirkung von Furol (Furfurol) auf Dimethylanilin hat der eine von uns[1]) (O. F.) schon vor langen Jahren ein Kondensationsprodukt erhalten, das sich ganz analog der Leukobase des Bittermandelgrüns durch Oxydation in einen grünen Farbstoff verwandeln ließ, der allerdings infolge seiner Lichtempfindlichkeit eine praktische Verwendung bisher nicht gefunden hat. Vor 11 Jahren hat sich dann O. Fischer gemeinschaftlich mit A. Balling[2]) nochmals mit diesem Gegenstand beschäftigt, wobei sich die große Schwierigkeit ergab, den Farbstoff rein darzustellen, weil er sehr leicht weiteroxydiert wird. Wir haben in der letzten Zeit nochmals die Reindarstellung des Farbstoffs, den wir „Furolgrün" nennen wollen, aufgenommen und können darüber jetzt genauere Angaben machen.

Was die Darstellung der entsprechenden Leukobase — des Tetramethyldiaminofuryldiphenylmethans — anbetrifft, so haben wir die frühere Darstellungsmethode verbessern können, da diese sich durch geringe Ausbeute auszeichnete.

Tetramethyldiaminofuryldiphenylmethan. 10 g Furfurol wurden mit 25 g Dimethylanilin gemischt und langsam mit 20—25 g wasserfreiem Chlorzink in mehreren Portionen unter beständigem Rühren versetzt. Um dabei die oxydierende Wirkung der Luft möglichst auszuschließen, wurde in einem

[1]) Ann. Chem. 206, 141 (1880).
[2]) Vgl. dessen Dissertation, Erlangen 1909.

Rundkolben mit aufgesetztem Korkstopfen gearbeitet, durch den der Rührer geführt wurde. Die Reaktion verläuft unter Selbsterwärmung, wobei die Masse dick wird und eine bräunliche Färbung annimmt. Später wurde noch 1—2 Stunden auf ca. 60° im Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit Wasserdampf das nicht angegriffene Material abgetrieben und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Die Benzollösung wurde mit Ätzkali getrocknet und hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels eine meist zunächst noch harzige, bräunlich gefärbte Masse, die entweder von selbst oder auf Zusatz von etwas Alkohol alsbald einen Krystallbrei gab, der abgesaugt und, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, ein fast chemisch reines Produkt ergab. Sollte die Substanz noch etwas gefärbt sein, so läßt sie sich leicht vom Farbstoff befreien durch Auflösen in Alkohol und Zusatz von etwas metallischem Natrium: Die Base ist, so dargestellt, rein und aus farblosen Nadeln vom Schmp. 83° bestehend. Die Ausbeute beträgt etwa 30% der Theorie.

Salze des Tetramethyldiaminofuryldiphenylmethans. Die Base ist zweisäurig, gibt daher mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure neutrale Salze, worin auf 1 Mol. Base 2 Mol. Säure kommen, während aus Schwefelsäure bisher nur ein saures Salz gewonnen wurde. Das salzsaure Salz ist sehr löslich in Wasser und wurde durch Einleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure in die Lösung der Base in wenig absolutem Alkohol und Zusatz von Äther in farblosen Blättchen gewonnen, die sich an der Luft rasch grün färben.

Bromwasserstoffsaures Salz. 3,2 g Base wurden in wenig sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit 2,4 g Bromkalium in wenig Wasser versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich gelbliche Blättchen aus, die, aus wenig Wasser umkrystallisiert, farblos wurden, jedoch an der Luft sich bald grünlich färbten. Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure wurde analysiert.

0,2474 g gaben 0,1931 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O, 2HBr$:		Gefunden:
Br	33,17	33,22 %.

Das jodwasserstoffsaure Salz ist beträchtlich schwerer löslich in Wasser als das bromwasserstoffsaure; es wurde durch Fällen mit Jodkali aus dem schwefelsauren Salz erhalten, und zwar in Form von gelblichen Blättchen, die nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurden. An der Luft färbt sich das Salz schmutzig grün.

0,1249 g (exsiccatortrocken) gaben 0,1020 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O, 2HJ$:		Gefunden:
J	44,07	44,14 % .

Schwefelsaures Salz ($2C_{21}H_{24}N_2O + 3H_2SO_4$). 3,2 g Base wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig mit 1,5 g reiner konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Da keine Abscheidung stattfand, wurde nun unter Rühren vorsichtig bis zur milchigen Trübung absoluter Äther zugesetzt, wobei sich nach einigem Stehen das saure Sulfat in farblosen Nädelchen abschied, die durch nochmaliges Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt wurden. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Gegen 140° zersetzt es sich unter starker Färbung.

I. 0,2066 g (exsiccatortrocken) gaben 0,1544 g $BaSO_4$.
II. 0,1608 g (exsiccatortrocken) gaben 0,1198 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{42}H_{54}N_4O_{14}S_3$:	Gefunden: I.	II.
SO_4	30,83	30,76	30,66 % .

Pikronolat. 0,25 g Base wurden in Alkohol heiß gelöst und mit einer filtrierten heißen Lösung von 0,4 g Pikrolonsäure versetzt. Das sehr schwer lösliche Pikronolat schied sich dann als braungelbes Krystallpulver ab, das mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei etwa 174°.

0,1834 g gaben 0,3885 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

Ber. für $C_{21}H_{24}N_2O + 2C_{10}H_8O_5N_4 (C_{41}H_{40}N_{10}O_{11})$:		Gefunden:
C	58,00	57,8 %
H	4,75	5,00 „ .

Jodmethylat der Base. Analog der Salzbildung addiert das Tetramethylfuryldiphenylmethan 2 Mol. Jodmethyl. In einem verschlossenen Gefäß wurden gleiche Teile der Base und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Tage

stehen gelassen. Dabei wurden warzenförmige, gelbe Krystalle abgeschieden, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Die Substanz beginnt sich bei 180° zu färben und zersetzt sich total bei ca. 210°.

0,1053 g gaben 0,0823 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2O + 2CH_3J$:		Gefunden:
J	42,03	42,24 %.

Oxydation der Leukobase zum Farbstoff. Hierbei muß vorsichtig verfahren werden, da der Farbstoff sehr empfindlich ist, besonders muß ein Säureüberschuß bei der Oxydation vermieden werden. Wir verfuhren so:

3,2 g Leukobase wurden mit 400 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 1 g reiner konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wurden nun unter gutem Rühren 3 g gutwirkendes Bleisuperoxyd in kleinen Portionen innerhalb 10 Minuten zugegeben, dann noch etwa 15 Minuten auf 40—50° erwärmt und die grüne Lösung abfiltriert. Diese wurde sodann mit 8 g Bromkali in wenig Wasser versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Das bromwasserstoffsaure Furolgrün war dann in schönen seideglänzenden, grünen, verfilzten Nadeln in guter Ausbeute abgeschieden. Die abgesaugten Nädelchen wurden in wenig lauwarmem Wasser gelöst, dann filtriert und nach Zusatz von etwas Bromkali der Krystallisation überlassen. Das Salz ist sowohl in Wasser wie in Alkohol leicht löslich. Das Salz krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser, die es größtenteils schon im Exsiccator über Schwefelsäure verliert, jedoch wird es erst beim Trocknen auf 80—100° vollkommen wasserfrei. In diesem Zustande hat es ein bronzefarbenes Aussehen; wird aber an feuchter Luft durch Wasserentziehung wieder grün und schmierig.

0,2508 g lufttrockene Substanz erlitten einen Gewichtsverlust von 0,0392 g.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2OBr + 4H_2O$:		Gefunden:
H_2O	15,3	15,6 %.

0,1309 g (wasserfreie Substanz) gaben 7,8 ccm N bei 16° u. 750 mm.
0,2502 g gaben 0,1206 g AgBr.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2O$:		Gefunden:
N	7,02	6,95 %
Br	20,03	20,51 „ .

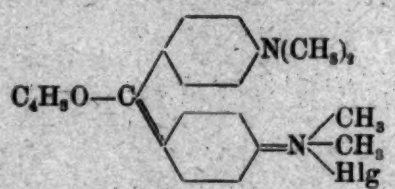
Das jodwasserstoffsaure Furolgrün wurde in analoger Weise durch Umsetzen der Lösung des Sulfats oder bromwasserstoffsauren Salzes mit Jodkali in schönen grünen Nadeln erhalten. Zur Reinigung wurden diese in stark verdünntem Alkohol gelöst, filtriert und durch Zusatz von etwas Jodkali wieder zur Abscheidung gebracht.

0,2793 g (lufttrocken) verloren zuerst im Exsiccator über Schwefelsäure, dann noch weiter bei 100° getrocknet 0,0402 g.
0,1606 g (getrocknet) gaben 0,0840 g AgJ.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2OJ + 4H_2O$:		Gefunden:
H_2O	13,9	14,39 %.

Berechnet für $C_{21}H_{23}N_2OJ$:		Gefunden:
J	28,45	28,27 %.

Das salzsaure Furolgrün ist sehr leicht löslich und scheidet sich aus den wäßrigen Lösungen mittels Kochsalz als schmieriger Brei ab. Die Färbungen des Farbstoffs auf Papier, Seide und Wolle sind lebhaft brillantgrün, werden aber am Licht ziemlich rasch ausgebleicht. Die vollkommene Analogie mit den Salzen des Brillantmandelgrüns (Malachitgrün) berechtigt, für die Halogenwasserstoffsalze die chinoide Formel



anzunehmen.

Erwähnt sei noch das Pikrat der Farbbase, das durch Umsetzen der heißen Lösungen des bromwasserstoffsauren Salzes mit Natiumpikratlösung als ein sehr schwer löslicher, voluminöser, rotbrauner Niederschlag gewonnen wurde, der durch Kochen der Masse nach und nach krystallinisch wird und dann kupferglänzende Nadeln bildet.

0,1260 g (bei 110° getr.) gaben 14,0 ccm N bei 15° und 742 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{25}N_5O_8$:		Gefunden:
N	12,79	12,86 %.

Die aus den Farbbasen mit Alkalien abgeschiedene Carbinolbase bildet amorphe, bräunliche Flocken, die sich leicht in Äther lösen und beim Abdestillieren des Äthers als eine

harzige Masse absetzen, die an der Luft bald grünlich wird. Krystallisiert konnte die Base bisher noch nicht erhalten werden.

Tetraäthyldiaminofuryldiphenylmethan. Diese der Brillantgrünleukobase entsprechende Verbindung wurde aus Furfurol und Diäthylanilin gewonnen. Will man nicht eine gar zu geringe Ausbeute erhalten, so muß man etwas anders arbeiten, als bei der Kondensation des Furfurols mit Dimethylanilin. Dies liegt an der trägeren Reaktion des Furfurols gegenüber dem Diäthylanilin. Wir verfuhren so: 20 g Furfurol wurden in einem Kolben (dem ein Bunsenventil aufgesetzt war) mit 30 g Diäthylanilin gemischt, und dann auf einmal ca. 50 g Chlorzink zugegeben und $^1/_2$ Stunde kräftig geschüttelt. Durch den großen Überschuß an Chlorzink wird die Reaktion unter starker Erwärmung (bis 60°) gefördert. Es wurde dann mit Wasserdampf behandelt und die zurückbleibende gefärbte, harzige Masse wie bei dem Tetramethyldiaminofuryldiphenylmethan isoliert. Die Base wurde aus wenig Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 80—81° rein gewonnen. Die Ausbeute an reiner Base betrug nicht mehr als etwa 20% der Theorie.

Die Base ist leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer in Ligroin.

0,1650 g gaben 0,4822 g CO_2 und 0,1265 g H_2O.
0,1375 g gaben 9,2 ccm N bei 16° und 732 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{32}ON_2$:		Gefunden:
C	79,73	79,70%
H	8,57	8,58 „
N	7,45	7,61 „

Die Darstellung der Salze der Base macht wegen der Neigung zur Verharzung und meist leichten Löslichkeit in Wasser und Alkohol etwas Schwierigkeiten.

Jodwasserstoffsaures Salz. Die Lösung der Base in wenig verdünnter Schwefelsäure wurde mit Jodkalilösung versetzt, wobei sich nach und nach das Salz schmierig absetzte. Man goß von der Flüssigkeit, nahm mit wenig Alkohol auf und versetzte mit Äther. Erst nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation mit vollkommen absolutem Alkohol und Äther wurde das Salz allmählich rein, und zwar in farblosen krystallinen Aggregaten, die sich beim Erhitzen bei ca. 145°

zersetzten. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,2380 g gaben 0,1774 g AgJ.

Berechnet für $C_{25}H_{34}N_2OJ_2$:		Gefunden:
J	40,16	40,29 %.

Pikrat. Versetzt man die heiße, konzentrierte alkoholische Lösung der Base mit überschüssiger Pikrinsäure in Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit gelbgrün und scheidet nach einiger Zeit einen gelben, pulverigen Niederschlag ab, der mit Alkohol gewaschen, und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, kleine hellgelbe, zusammengewachsene Nädelchen ergab, die sich bei ca. 180° zersetzen. Die Substanz ist in Wasser äußerst schwer, in Alkohol in der Kälte schwer löslich.

0,1087 g gaben 12,8 ccm N bei 15° und 729 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{32}ON_2 + 2C_6H_3N_3O_7 = C_{37}H_{38}N_8O_{15}$:		Gefunden:
N	13,43	13,39 %.

Pikronolat. Durch Zusammengießen der heißen alkoholischen Lösungen von Base und Pikrolonsäure gewonnen, bildet dieses Salz ein feines krystallinisches, schwer lösliches, grünlichgelbes Pulver, das, aus viel Alkohol umkrystallisiert, bei etwa 155—156° sich zersetzt.

0,1262 g gaben 0,2758 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.

Berechnet für $C_{45}H_{48}N_{10}O_{11}$:		Gefunden:
C	59,7	59,6 %
H	5,35	5,55 „ .

Jodmethylat. Die Leukobase wurde in 3—4 Teilen Jodmethyl gelöst, in verschlossenem Gefäß 8—10 Tage stehen gelassen, wonach sich eine gelbliche Kruste abgeschieden hatte, die man zunächst mit Äther wusch und dann aus siedendem Methylalkohol umkrystallisierte, wobei gelbliche Nadeln oder Prismen gewonnen wurden.

0,1911 g gaben 0,1352 g AgJ.

Berechnet für $C_{25}H_{32}ON_2 + 2CH_3J = C_{27}H_{38}ON_2J_2$:		Gefunden:
J	38,45	38,24 %.

Jodäthylat. Jodäthyl addiert sich viel schwerer an die Leukobase. Es wurde daher die Base mit überschüssigem Jodäthyl etwa 6 Stunden unter Druck im Wasserbade erhitzt, wobei allerdings starke Grünfärbung des Materials eingetreten war. Es wurde daher die nach dem Abdestillieren des Jodäthylüberschusses zurückbleibende schmierige Masse mehrere Male in absolutem Alkohol mit Tierkohle behandelt und das Jodäthylat aus dieser Lösung mit Äther zur Abscheidung gebracht, so wurden schließlich weiße, zusammengewachsene Nädelchen erhalten, die nach Auswaschen mit trockenem Äther im Vakuum getrocknet wurden.

0,1090 g gaben 0,0752 g AgJ.

Berechnet für $C_{29}H_{43}ON_3J_2$:		Gefunden:
J	36,90	37,29 %.

Oxydation der Leukobase zum Farbstoff.

Die Oxydation nahm man hier genau so vor, wie die der entsprechenden Methylbase. Sie führt zu einem Farbstoff, dessen Salzlösungen gelbstichiger grün sind, als die des Furolgrüns. Wir nennen den Farbstoff „Furolgrün (Ae)". Die Salze sind meist in Wasser sehr leicht löslich.

Jodwasserstoffsaures Salz. Die grüne Lösung des bei der Oxydation gewonnenen Sulfats wurde mit Jodkali versetzt, wobei sich eine schmierige grüne Masse abschied, von der man die Flüssigkeit abgoß. Die harzige Masse wurde zunächst über Schwefelsäure getrocknet, dann in absolutem Alkohol gelöst und das Salz mit Äther gefällt. Da die ausgefällte Masse noch nicht vollständig krystallinisch war, wurde nochmals in absolutem Alkohol aufgenommen und vorsichtig Äther bis zur Trübung zugesetzt, wonach sich nach längerem Stehen schöne dicke, grünglänzende Prismen abschieden, die sich beim Erhitzen auf ca. 182—185° zersetzten.

0,1450 g gaben 0,0684 g AgJ.

Berechnet für $C_{25}H_{31}ON_3J$:		Gefunden:
J	25,27	25,50 %.

Pikrat. 0,3 g des jodwasserstoffsauren Salzes wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit 0,2 g Natriumpikrat in alkoholischer Lösung versetzt. Das

Pikrat schied sich dann in dunklen, bronzeglänzenden Krystallen ab, die nochmals aus wenig absolutem Alkohol krystallisiert wurden.

0,1670 g gaben 17,0 ccm N bei 16° und 731 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{33}O_8N_5$:	Gefunden:
N 11,61	11,57 %.

Die Carbinolbase konnte auch hierbei nicht im krystallinischen Zustande gewonnen werden, sie fällt vielmehr aus den Lösungen der Farbsalze mit Alkali in bräunlichen amorphen Flocken aus.

Die Farbsalze färben Seide, Cellulose und Wolle leuchtend gelbgrün, jedoch ist auch dieser Farbstoff sehr wenig lichtecht.

---

2. Über die Bildung von Naphtimidazolen aus 1-Nitroso-2-alkylnaphtylaminen;

von

Otto Fischer, Curt Dietrich und **Friedrich Weiss.**

Wie O. Fischer und E. Hepp[1]) fanden, lagert sich das β-Äthylnaphtylnitrosamin durch alkoholische Salzsäure zunächst in eine grüne Nitrosobase um, die dann bei längerer Einwirkung der alkoholischen Salzsäure Wasser verliert und in das μ-Methyl-1,2-naphtimidazol übergeht. Sie fanden ferner, daß sich die grüne Nitrosobase (1-Nitroso-2-äthylnaphtylamin) sehr bequem darstellen läßt aus α-Nitroso-β-naphtol mittels Äthylamin, analog der Bildung des 1-Nitroso-2-naphtylamins aus 1-Nitrosonaphtol und Ammoniak nach Ilinski.[2])

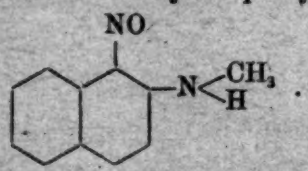
Da die so dargestellte grüne Base mittels alkoholischer Salzsäure durch längeres Stehenlassen oder kurzes Erhitzen unter Druck bei 100° sich leicht in die erwähnte Anhydrobase überführen läßt, so war man damit zu einer neuen Methode der Darstellung von Naphtimidazolen gelangt. So konnten O. Fischer und Hammerschmidt[3]) die durch Einwirkung

---

[1]) Ber. 20, 2471 (1887) und 21, 686 (1888).
[2]) Ber. 17, 391 (1884).
[3]) Dies. Journ. [2] 94, 27 (1916).

von Methylamin bzw. Äthylamin auf 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxy-naphtalin entstehenden Nitrosobasen durch Wasserabspaltung in die entsprechenden Naphtimidazole verwandeln. Auch Gilbert Morgan und Evens[1]) haben sich der Methode von O. Fischer und Hepp bedient, um das 1-Nitroso-2-methyl-naphtylamin in 1,2-Naphtimidazol mittels alkoholischer Salzsäure überzuführen. Bei Gelegenheit der Versuche von O. Fischer und Hammerschmidt wurde dann gefunden, daß die Wasserabspaltung aus den entsprechenden 1-Nitroso-2-alkylnaphtylaminen bequemer durch Erwärmen mit Eisessig und Chlorzink zu erreichen ist. Die folgenden Untersuchungen zeigen nun die weitere allgemeine Verwendbarkeit der Methode.

1-Nitroso-2-methylnaphtylamin,



14 g 1-Nitroso-2-naphtol wurden mit 40 g einer 33 prozent. Lösung von Methylamin in Wasser (oder in Methylalkohol) und 40 g Wasser übergossen, wobei sich die Lösung durch Bildung des Methylaminsalzes grün färbt. Es wurde nun gelinde erwärmt, bis alles in Lösung war, dann bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wird nach und nach etwas heller grün und scheidet dunkelgrüne Prismen ab, die man zur Reinigung in kalter verdünnter Salzsäure löste, von etwas Ausgangsmaterial abfiltrierte und nun die rotgelbe salzsaure Lösung mit verdünntem Ammoniak fällte. Der hellgrüne Niederschlag ergab, aus Holzgeist umkrystallisiert, dunkelgrüne, flache Prismen oder Blättchen, die sich beim Erhitzen von 120° ab dunkel färben und bei 148—149° unter Zersetzung schmelzen.[2]) Die Ausbeute betrug 10—11 g.

0,1647 g gaben 0,4279 g CO_2 und 0,0851 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C	70,9	70,8 %
H	5,4	5,8 „

[1]) Journ. Chem. Soc. 115 (1919); Chem. Centr. 1920, I, S. 464.

[2]) Für das aus Aceton krystallisierte Produkt geben Morgan und Evens den Schmp. 142° an (Chem. Centr. 1920, I, S. 464).

Durch Erwärmen mit Alkalien wird die Verbindung ziemlich leicht in Nitrosonaphtol und Methylamin gespalten.

Salzsaures Salz. Dieses in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz wurde durch Einleiten von trockener Salzsäure in die konzentrierte alkoholische Lösung der Base und Zusatz von Äther in gelben Nadeln erhalten. Die Lösungen in Alkohol oder Eisessig sind dunkelrotgelb.

0,2698 g gaben 0,1734 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2OCl$:		Gefunden:
Cl	15,93	15,90 %.

Bromwasserstoffsaures Salz. Wird in feinen ziegelroten Nadeln erhalten, wenn man die Lösung der Base in wenig verdünnter Schwefelsäure mit kalter konzentrierter Bromkalilösung versetzt. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Eisessig mit braungelber Farbe.

0,1485 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,1043 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2OBr$:		Gefunden:
Br	29,93	29,89 %.

Jodwasserstoffsaures Salz. Durch Fällen der Lösung der Base in wenig verdünnter Schwefelsäure mit Jodkali als orangeroter Niederschlag erhalten, krystallisiert dieses Salz aus heißem Wasser in gelbbraunen Blättchen, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind.

0,1925 g (bei 100° getrocknet) gaben 0,1438 g AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2OJ$:		Gefunden:
J	40,42	40,38 %.

Pikrat. Dieses Salz bildet schöne hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol; es ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Holzgeist, Alkohol, Benzol.

0,1809 g gaben 0,3274 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{13}N_5O_8$:		Gefunden:
C	49,15	49,36 %
H	3,16	3,43 „ .

1-Nitroso-2-methylnaphtylnitrosamin.

1-Nitroso 2-methylnaphtylamin wurde in stark verdünnter eisgekühlter Schwefelsäure gelöst und vorsichtig mit 1 Mol. Natriumnitritlösung versetzt, wobei ein rötlichgelber Niederschlag entstand, der abfiltriert und durch Auflösen in Holz-

geist und Wiederfällen mit Wasser gereinigt ein krystallinisches gelbes Pulver bildet, das die Liebermannsche Reaktion gab.

0,1890 g gaben 32,0 ccm N bei 21° und 738 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_2$:		Gefunden:
N	19,5	19,1 %.

Acetylverbindung (1-Nitroso-2-acetylmethylnaphtylamin).

1 g fein gepulverte Base wurde mit $^1/_2$ ccm Acetanhydrid unter Rühren mit dem Glasstab und Kühlen mit Wasser gelöst. Nach kurzer Zeit starke Erwärmung und Abscheidung einer braunen Verbindung, die man rasch absaugt (sonst geht sie unter Verharzung wieder in Lösung), mit 50prozent. Essigsäure, dann mit Wasser auswäscht. Die Substanz wird aus trockenem Benzol in hellgelben, kleinen Säulen erhalten, die beim Erhitzen auf 140—141° zersetzend schmelzen. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die Acetylverbindung in die Komponenten zerlegt. Die Einwirkung von Acetanhydrid ist bei Anwendung größerer Mengen Substanz so heftig, daß sie sich bis zur spontanen Zersetzung steigern kann, wenn nicht gekühlt wird.

0,2317 g gaben 25,5 ccm N bei 15° und 733 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:
N	12,28	12,58 %.

Der Umstand, daß 1-Nitroso-2-monomethylnaphtylamin sowohl mit salpetriger Säure ein Nitrosamin, als mit Acetanhydrid eine Acetylverbindung gibt, zeigt, daß bei diesen Reaktionen die grüne Base als wahre Nitrosoverbindung, nicht als Chinonoxim reagiert.[1])

[1]) Anmerkung. Das Ilinskische 1-Nitroso-2-naphtylamin gibt ebenfalls eine Acetylverbindung, wenn man nach dem obigen Verfahren arbeitet. Die Reaktion des Acetanhydrids auf die Base ist auch hierbei sehr heftig, so daß man zweckmäßig mit kleinen Substanzmengen (etwa 1 g) arbeitet. Das 1-Nitroso-2-acetylnaphtylamin neigt ebenfalls zur Verharzung. Aus Petroläther wurde es als gelbes, krystallinisches Pulver gewonnen, das in kalter verdünnter Salzsäure unlöslich ist, sich aber beim Erwärmen damit in die Komponenten spaltet. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich die Substanz bei ca. 136°.

0,1635 g gaben 18,6 ccm N bei 15,5° und 741 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$:		Gefunden:
N	13,08	13,12 %.

Überführung von 1-Nitroso-2-methylnaphtylamin in 1,2-Naphtimidazol.

Diese Überführung kann man entweder durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unter Druck bei 100°, oder rascher und leichter mittels Eisessig und trockenem Chlorzink erreichen. 1 Teil der Base wurde mit 20 Teilen Eisessig und 4 Teilen geschmolzenem Chlorzink zunächst auf dem Wasserbade erwärmt, dann etwa 10—15 Minuten zum Sieden erhitzt. Die anfangs tief gelbrote Farbe der Lösung wird bald heller und schwach rötlich. Man versetzte nun mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure und ließ erkalten, wobei sich das salzsaure Naphtimidazol (noch zinkhaltig) in bräunlichen Krystallen abschied. Der Niederschlag wurde abgesaugt, dann in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zum Filtrat das salzsaure Naphtimidazol in schönen, farblosen Nadelbüscheln rein erhalten. Die hieraus durch Auflösen in heißem Wasser, Fällen mit Ammoniak und Extraktion mit Äther gewonnene Base krystallisierte in meist sternförmig gruppierten Blättchen, die nochmals aus wenig Benzol krystallisiert wurden und dann den konstanten Schmp. 178° zeigten. Ein Vergleich mit dem aus 1,2-Naphtylendiamin und Ameisensäure früher erhaltenen Naphtimidazol, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 178° (gegen früher 174°) gefunden wurde, ergab die Identität.[1])

0,2288 g gaben 0,6560 g CO_2 und 0,0993 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2$:		Gefunden:
C	78,57	78,20 %
H	4,76	4,85 „ .

Überführung von 1-Nitroso-2-monoäthylnaphtylamin in Äthenylnaphtylendiamin. (μ-Methylnaphtimidazol.)

Diese Überführung ist bereits mittels alkoholischer Salzsäure von O. Fischer und E. Hepp beschrieben worden (vgl. Einleitung). Bemerkt sei hier noch, daß sich die grüne Base besser als nach dem früheren Verfahren — Erhitzen von

[1]) Vgl. Ber. 25, 2714 (1892).

1-Nitroso-β-naphtol mit Äthylaminlösung — durch Einwirken in der Kälte gewinnen läßt.

4 g 1-Nitroso-2-naphtol wurden mit 16 g einer 33 prozent. Lösung von Äthylamin in Wasser übergossen und 10 ccm Alkohol zugefügt. Man ließ nun 2 Tage stehen, wobei sich aus der grünen Lösung über 3 g nahezu reine Base in Form von tiefgrünen Blättchen abgeschieden hatten. Die Krystalle lösten sich nahezu restlos in kalter verdünnter Salzsäure, und wurden aus dieser gelbroten Lösung mit Ammoniak in lichtgrünen, krystallinen Flocken gefällt. Aus wenig Benzol–Ligroin oder Methylalkohol werden grüne, flache Prismen vom Schmp. 120—121° erhalten (wie früher angegeben).

1-Nitroso-2-acetyläthylnaphtylamin.

Dieses wird ebenso dargestellt wie die oben beschriebene Verbindung aus Nitrosomethylnaphtylamin. Man erhält aus verdünntem Alkohol gelblichweiße Blättchen vom Zersetzungspunkte 116—118°. Die Verbindung wird bereits durch längeres Kochen mit wasserhaltigem Holzgeist gespalten.

0,1709 g gaben 17,2 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N 11,57	11,62 %.

1-Nitroso-2-norm.-propylnaphtylamin und dessen Überführung in n-Propenylnaphtylendiamin.

5 g Nitroso-β-naphtol wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol übergossen und dazu eine Mischung von 5 g n-Propylamin und 10 ccm Wasser gegeben. Die Mischung färbt sich smaragdgrün. Man erwärmte gelinde, bis alles in Lösung war, und ließ nun 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Es waren dann 3—4 g schöne metallglänzende, dunkelgrüne Säulen abgeschieden, die fast rein waren. Sie wurden in verdünnter kalter Salzsäure gelöst und aus der roten Lösung mit Ammoniak wieder abgeschieden, wobei ein blaßgrüner, voluminöser Brei entstand. Schließlich wurde dieser aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 115°. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Benzol, ziemlich schwer in Holzgeist und Alkohol.

0,1595 g gaben 18,4 ccm N bei 16° und 736 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O$:		Gefunden:
N	13,08	13,20 %.

Das salzsaure Salz der Base ist in Wasser leicht löslich. Es wurde durch mehrtägiges Stehen der konzentrierten Lösung, der man Salzsäure zusetzte, in gelben Nadeln erhalten, die sich bei ca. 280° zersetzen. Das Pikrat bildet aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, feine hellgelbe Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 235° beobachtet wurde. In Wasser ist das Salz nur spurenweise löslich.

Die Base gab ferner eine bei 114° schmelzende, aus verdünntem Alkohol in gelblichen Blättchen krystallisierende Acetylverbindung.

0,1605 g gaben 15,7 ccm N bei 17° und 726 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,9	10,8 %.

n-Propenyl-1,2-naphtylendiamin (M-Äthyl-naphtimidazol).

1 g der Propylbase wurde mit 20 ccm Eisessig und 4 g Chlorzink zunächst durch vorsichtiges Erwärmen in Lösung gebracht und darauf 10—15 Minuten gekocht, bis die anfangs tief braungelbe Lösung hellrot geworden war. Man setzte nun 10 ccm konzentrierte Salzsäure zu, worauf sich beim Erkalten und längerem Stehen ein rötlichviolett gefärbter Krystallbrei abschied. Dieser zinkhaltige Niederschlag wurde in heißem Wasser aufgenommen, dann mit Tierkohle entfärbt, und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei schöne farblose Nädelchen des zinkfreien salzsauren Salzes (Schmp. ca. 250°) gewonnen wurden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Isolierung der Base wurde das in Wasser gelöste Salz mit NH_3 versetzt, dann mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther bis auf einen geringen Rest abdestilliert. So gewann man farblose Nadelbüschel vom Schmp. 194°. Die Base ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und in Wasser. Aus Ligroin krystallisiert sie in Warzen.

0,1647 g gaben 0,4792 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.
0,1784 g gaben 21,4 ccm N bei 16° und 742 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2$:		Gefunden:
C	79,6	79,4 %
H	6,1	5,9 „
N	14,2	14,2 „ .

1-Nitroso-norm.-butylnaphtylamin.

4 g 1-Nitroso-2-naphtol, 20 g Alkohol, 2 g norm.-Butylamin und 20 ccm Wasser wurden zusammengemischt und bis zur Lösung gelinde erwärmt, dann 2 Tage stehen gelassen. Man erhielt so etwa 2 g eines schwarzgrünen Niederschlages, der sich in verdünnter Salzsäure bis auf einen geringen Harzrest mit roter Farbe löste. Die daraus mit Ammoniak gefällte Base bildete einen voluminösen lichtgrünen Niederschlag. Aus Holzgeist krystallisierte die Verbindung in dunkelgrünen Nadeln, aus Alkohol in flachen Prismen vom Schmp. 98—99°. Die Base ist in Wasser nur sehr wenig löslich.

0,1547 g gaben 16,7 ccm N bei 16° und 741 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:		Gefunden:
N	12,3	12,4 % .

Die Base bildet mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein schwer lösliches, aus gelben Nadeln bestehendes Pikrat vom Zersetzungspunkte 244°.

1-Nitroso-2-acetyl-n-butylnaphtylamin.

2 g der Nitrosobase wurden mit $1^1/_2$ ccm Acetanhydrid übergossen, mit Glasstab gerieben und, falls starke Erwärmung eintritt, sofort gekühlt. Die Substanz geht vorübergehend in Lösung, scheidet aber sofort einen anfangs braunen, bald gelblichweiß werdenden Körper ab, den man rasch absaugt und zunächst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser auswäscht. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, gewann man weiße Flitter, die beim Liegen an der Luft oder beim Trocknen auf dem Wasserbade gelb werden. Die Verbindung spaltet sich sehr leicht wieder in die Komponenten, so durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, aber auch schon beim längeren Kochen mit wasserhaltigem Holzgeist oder Alkohol.

0,2143 g gaben 0,5579 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.
0,1582 g gaben 16,5 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:		Gefunden:
C	71,1	71,0 %
H	6,66	6,6 „
N	10,4	10,46 „ .

Norm.-Butyl-1,2-naphtylendiamin (μ-Propyl-1,2-naphtimidazol).

Dieser Körper wird ebenso dargestellt wie die analogen, indem man das 1-Nitroso-2-n-butylnaphtylamin mit Eisessig und Chlorzink behandelt. Jedoch ist es wegen der Ausbeute besser, hierbei die Eisessiglösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, statt mit Salzsäure zu fällen, da das bromwasserstoffsaure Salz der Anhydrobase viel schwerer löslich ist als das salzsaure. Die Base krystallisiert aus wenig trockenem Äther oder auch aus stark verdünnter Holzgeistlösung in Nadeln oder Wärzchen, die bei 87° schmelzen und bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind.

0,1648 g gaben 19,0 ccm N bei 15° und 742 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
N 13,3	13,3 %.

1-Nitroso-2-isoamylnaphtylamin.

Diese Verbindung wurde genau wie die vorhergehende dargestellt. Sie bildet aus Holzgeist sternförmig gruppierte Nadeln von tiefgrüner Farbe, zuweilen wurden auch Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 82° beobachtet. Zu bemerken ist, daß die Ausbeute an der grünen Base bedeutend geringer war, wie bei den vorhergehenden Nitrosobasen, was daher rührt, daß das Isoamylamin bedeutend träger reagiert, wie die sekundären Amine mit kürzerer Kette.

0,1184 g gaben 12,2 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O$:	Gefunden:
N 11,6	11,7 %.

Auch diese Nitrosobase gibt beim Behandeln mit Eisessig und Chlorzink eine farblose, unzersetzt flüchtige Anhydrobase, die jedoch noch nicht näher studiert wurde.

Jedenfalls ergeben die obigen Versuche, daß man mittels der geschilderten Reaktionen die Reihen der am μ-Kohlenstoffatom substituierten Naphtimidazole mit Leichtigkeit synthetisch aufbauen kann.

Erlangen, Mai 1920.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds;

von

F. Mauthner.

(Eingegangen am 11. Mai 1920.)

Von den aromatischen Dioxyaldehyden ist bisher unbekannt der Metadioxybenzaldehyd. In den letzten Jahren sind solche Pflanzenstoffe bekannt geworden, in welchen die Substituenten an denselben Stellen des Benzolkerns sind, wie im Metadioxybenzaldehyd, deshalb ist die synthetische Gewinnung des Metadimethoxybenzaldehyds von Interesse. Diese Gründe veranlaßten mich, die Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds auf drei verschiedenen Wegen zu versuchen.

Zunächst ging ich von dem vor einigen Jahren von mir dargestellten Metadimethoxybenzamid [1]) aus und reduzierte dieses in wäßriger alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam zu dem entsprechenden Alkohol. Die letztere Verbindung ging durch Oxydation mittels Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure in den gesuchten Metadimethoxybenzaldehyd über. Die Reduktion des Säureamids zum Alkohol liefert nur eine sehr geringe Ausbeute, deshalb ist die Gewinnung des Aldehyds auf diesem Wege selbst in kleineren Mengen sehr mühsam.

Bei weiteren Versuchen beschäftigte ich mich mit der elektrolytischen Reduktion der Metadimethoxybenzoesäure, welche nicht zum Dimethoxybenzylalkohol, sondern, da die Reaktion in äthylalkoholischer Lösung ausgeführt wurde, zum Metadimethoxybenzyläthyläther führte. Schließlich gelang die Darstellung des Aldehyds aus dem Metadimethoxybenzoylchlorid [2])

---

[1]) Dies. Journ. 87, 403 (1913).

[2]) A. a. O.

in sehr bequemer Weise nach dem Verfahren von Rosenmund[1]) durch katalytische Reduktion durch Wasserstoff. Auf diesem Wege ist der Aldehyd in größeren Mengen auch bequem zugänglich. Im experimentellen Teile dieser Arbeit wird der Aldehyd durch seine wichtigsten Derivate näher charakterisiert.

Experimenteller Teil.

m-Dimethoxybenzylalkohol.

Nach den Untersuchungen von Guareschi[2]) und Marx[3]) werden die aromatischen Säureamide in wäßriger alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam zu den entsprechenden Alkoholen reduziert.

Die Reduktion des Metadimethoxybenzamids wurde nach diesem Verfahren wie folgt ausgeführt: 21 g Metadimethoxybenzamid wurden in 900 ccm warmem Äthylalkohol aufgelöst und 1700 ccm Wasser hinzugefügt. Die Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach und nach mit 1,20 kg $2^1/_2$ prozent. Natriumamalgam versetzt. Durch öfteres Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure wird die Lösung stets stark sauer gehalten. Während der Reaktion wird der Kolben stark geschüttelt und so die Reduktion in $2^1/_2$ Stunden beendet. Vom Quecksilber abgegossene Lösung wird zwecks Entfernung des Alkohols destilliert, und beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle von Metadimethoxybenzoesäure aus. Diese werden abfiltriert und die Lösung öfter mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird einige Male mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Im Kolben blieb ein gelbes Öl zurück, aus welchem sich Krystalle ausscheiden. Das Öl wird von den Krystallen mit wenig Äther ausgezogen, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb der Alkohol zurück. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert, wobei ein farbloses Öl übergeht, welches in der Vorlage bald erstarrt. Zur weiteren Reinigung wird der Körper aus Ligroin um-

[1]) Ber. 51, 585 (1918). [2]) Ber. 7, 1462 (1874).
[3]) Ann. Chem. 263, 249 (1891).

krystallisiert. Bei den verschiedenen Versuchen war die Ausbeute an Alkohol wechselnd, aber stets gering.

0,1651 g gaben 0,3886 g CO_2 und 0,1067 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	64,28	64,14 %
H	7,14	7,17 „ .

Der Alkohol krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 47—48° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Der Körper ist schwer löslich in kaltem Ligroin, leichter dagegen in warmem.

Bequemer gewinnt man den Alkohol aus dem nachher beschriebenen Metadimethoxybenzaldehyd nach der Cannizzaroschen Reaktion. 5 g Aldehyd werden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 45 ccm einer konzentrierten alkoholischen Kalilösung versetzt. Das Gemisch wird $1^1/_2$ Stunden lang in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben am Wasserbade erwärmt.

Das Reaktionsprodukt wird in viel Wasser gegossen und öfter mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrt bald und wird dann auf Tonteller getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 47—48°.

0,1272 g gaben 0,2998 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	64,28	64,33 %
H	7,14	7,03 „ .

Metadimethoxybenzyläthyläther.

Die aromatischen Carbonsäuren werden nach den Versuchen von Mettler[1]) durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung in die entsprechenden Alkohole verwandelt. Die Metadimethoxybenzoesäure wurde in saurer alkoholischer Lösung mittels Bleikathode reduziert, lieferte aber nicht den Alkohol, sondern dessen Äthyläther.

Zur Ausführung der Reduktion wurden 10 g Amid in eine aus 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 50 ccm Wasser und 70 ccm Alkohol bereiteten Lösung aufgelöst. Als Kathode wurde ein reines Bleiblech benutzt, welches von der Anode (Bleiblech)

[1]) Ber. 38, 1745 (1905).

durch ein Porzellandiaphragma getrennt war und als Anolyt verdünnte Schwefelsäure enthielt. Die Stromstärke wurde während der Reduktion so reguliert, daß sie 10—12 Amp. pro 100 ccm Kathodenoberfläche betrug. Die Temperatur des Katholyten wurde durch äußere Kühlung zwischen 70—80° gehalten. Statt des verdunsteten Alkohols wurden nachträglich noch 60 ccm hinzugefügt. Die Reaktion dauerte 5 Stunden. Nach beendeter Reaktion wurde die Kathodenflüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Zur Entfernung wenig unveränderten Ausgangsmaterials wurde die Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das zurückgebliebene Produkt zur Verseifung eventuell gebildeten Esters einige Stunden lang am Wasserbade mit einer alkoholischen Kalilösung erwärmt. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei es bei 11 mm Druck bei 156—158° übergeht.

0,1442 g gaben 0,3573 g CO_2 und 0,1345 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$:		Gefunden:
C	67,69	67,58 %
H	8,20	8,39 „ .

Nach den Befunden der Analyse entsteht bei der Reduktion der Metadimethoxybenzyläthyläther.

Metadimethoxybenzaldehyd.

Die Oxydation des vorher beschriebenen Alkohols führt man am zweckmäßigsten wie folgt aus:

2 g Metadimethoxybenzylalkohol werden mit einem Gemisch von 4,5 g Kaliumbichromat, 8 g konzentrierter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser ganz kurze Zeit erwärmt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird zur Isolierung des Aldehyds mit verdünnter Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt, dann die Lösung mit Natronlauge zersetzt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Krystalle werden aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 45—46°.

0,1702 g gaben 0,4050 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	65,06	64,89 %
H	6,02	6,00 „ .

Die Darstellung des Aldehyds nach diesem Verfahren ist sehr mühsam, da der als Ausgangsmaterial nötige Alkohol bei der Reduktion des Metadimethoxybenzamids nur in sehr kleiner Menge entsteht. Bequemer ist der Aldehyd darstellbar nach dem Verfahren von Rosenmund[1]) durch katalytische Reduktion des Metadimethoxybenzoylchlorids in xylolischer Lösung mittels Palladium.

5 g frisch destilliertes Säurechlorid werden in 15 ccm wasserfreiem Xylol aufgelöst. Die Lösung wird mit 2 g Palladiumbariumsulfat als Katalysator versetzt, und bei 140° Temperatur 7 Stunden lang ein kräftiger trockener Wasserstoffstrom durchgeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator noch warm abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Das Lösungsmittel wird vom Wasserbade im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Produkt wird in einem Claisenkolben der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Hauptprodukt bei 16 mm Druck bei 151° übergeht. Die in die Vorlage übergegangene Substanz erstarrt bald, wird dann auf einen Tonteller gepreßt und gut ausgetrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt aus Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

0,1442 g gaben 0,3440 g CO_2 und 0,0769 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	65,06	65,06 %
H	6,02	5,97 „ .

Der Metadimethoxybenzaldehyd krystallisiert in farblosen Krystallen, die bei 45—46° schmelzen. Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in warmem. In Petroläther und Ligroin ist die Substanz in der Kälte schwer löslich, leicht dagegen in der Wärme.

Metadimethoxybenzaldehydparanitrophenylhydrazon.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 g Metadimethoxybenzaldehyd in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure und fügt eine essigsaure (20 ccm) Lösung von 1 g Paranitrophenylhydrazin hinzu. Gießt man die beiden Lösungen heiß zu-

[1]) A. a. O.

sammen, so scheidet sich bald das Hydrazon aus, welches abfiltriert, mit 50prozent. Essigsäure ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0,1212 g gaben 0,2665 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.
0,1360 g gaben 16,5 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_4N_3$:		Gefunden:
C	59,80	59,97 %
H	4,98	5,00 „
N	13,95	14,08 „ .

Das Paranitrophenylhydrazon krystallisiert in roten Nadeln, die bei 183—184° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Eisessig. In Alkohol ist die Substanz in der Kälte schwer löslich, leicht dagegen in der Wärme. Das Hydrazon ist sehr schwer löslich in Ligroin, und ist fast unlöslich in Petroläther.

Oxim des Metadimethoxybenzaldehyds.

Zur Darstellung des Oxims wurden 1 g Aldehyd in 20 ccm Alkohol aufgelöst und zu dieser Lösung eine aus 1,8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1,8 g Natriumbicarbonat bereitete Hydroxylaminlösung hinzugefügt. Die Lösung wird in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben am Wasserbade 4 Stunden lang erhitzt und dann in viel Wasser gegossen, wobei das Oxim ausfällt. Die Krystalle werden abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und am Tonteller getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz aus Ligroin umkrystallisiert.

0,1152 g gaben 0,2517 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.
0,1156 g gaben 7,9 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:		Gefunden:
C	59,68	59,59 %
H	6,08	5,99 „
N	7,74	7,89 „ .

Das Oxim krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 119 bis 120° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Ligroin ist der Körper in der Kälte schwer löslich, leicht dagegen in der Wärme.

Metadimethoxybenzaldehydsemicarbazon.

1 g Aldehyd wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, dann eine aus 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,2 g Natriumacetat be-

reitete wäßrige Semicarbazidlösung hinzugefügt. Das Gemisch wird einige Minuten lang erwärmt und durch Verdünnung mit Wasser das Semicarbazon abgeschieden. Die ausgefallenen Krystalle wurden abfiltriert und aus viel Wasser umkrystallisiert.

0,1452 g gaben 0,2857 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.
0,1100 g gaben 17,8 ccm N bei 13° und 762 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_3$:		Gefunden:
C	53,61	53,66 %
H	5,83	5,96 „
N	18,84	19,08 „ .

Das Semicarbazid krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 177—178° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und in warmem Benzol.

Die Verbindung ist schwer löslich in warmem Ligroin und ist unlöslich in Petroläther.

3′,4′—3,5-Tetramethylchalkon.

Zur Darstellung obiger Verbindung löst man 1,2 g Metadimethoxybenzaldehyd und 1,1 g Acetoveratrol in 40 ccm Alkohol. Bei gewöhnlicher Temperatur fügt man zum Gemisch 5 g einer 50 prozent. Natronlauge und läßt über Nacht stehen. Das Chalkon scheidet sich hierbei größtenteils in schwach gelben Krystallen aus. Die Substanz wird abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1215 g gaben 0,3102 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_5$:		Gefunden:
C	69,51	69,61 %
H	6,10	6,03 „ .

Die Verbindung krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 103—104° schmelzen. Das Chalkon ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. In Ligroin ist die Substanz in der Wärme leicht löslich, und in Petroläther ist der Körper fast unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Produkt mit blutroter Farbe.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von Fräulein Anna Neményi ausgeführt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1919.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 99 und 100.

Autorenregister.

Ahlqvist, A., Über Carbaminglykolsäuren **99**, 45.
Aldinger, R., s. O. Fischer.
Almström, G. K., Mikroanalytische Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser in der Gesteinsanalyse **99**, 312.

Balling, A., s. O. Fischer.
Becker, E., s. C. G. Schwalbe.
Bygdén, A., Über die p-Sulfosäure des Dimetho-(2,2)-propylbenzols und einiger ihrer Derivate **100**, 1.

Casimir, E., s. A. Lipp.

Darapsky, A., Über Hydrazinosäuren **99**, 179.
Diergart, P., Zur Geschichte des Zeiseschen Merkaptans u. seines Namens (1833) **99**, 281.
Dietrich, C., s. O. Fischer.

Elbs, K., u. H. Volk, Jodierung aromatischer Amine mittels Jod u. Persulfat **99**, 269.

Faber, A., s. E. H. Riesenfeld.
Feld, H., s. E. H. Riesenfeld.
Fischer, O., A. Balling u. R. Aldinger, Über die Einwirkung von Furfurol auf primäre Anilinbasen und aromatische Aminosäuren **100**, 105.
Fischer, O., C. Dietrich u. F. Weiss, Über die Bildung von Naphtimidazolen aus 1-Nitroso-2-alkylnaphtylaminen **100**, 167.
Fischer, O., u. L. Grahl, Über Furolgrün **100**, 159.
Fischer, O., u. G. Scheibe, Beitrag zur Kenntnis der Chinocyanine **100**, 86.
Fischer, O., G. Scheibe u. P. Merkel, Zur Kenntnis des 2,4-Dimethylchinolins, des 2-Methyl-4-phenylchinolins und des 2,4,6-Trimethylchinolins **100**, 91.

Gareis, M., s. A. Heiduschka.
Grahl, L., s. O. Fischer.

Heiduschka, A., u. M. Gareis, Beiträge zur Kenntnis des Melissylalkohols und der Melissinsäure **99**, 293.
Heinze, Über die Reduktion der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung **99**, 109.
Hesse, Frl. Margarete, s. E. H. Riesenfeld.
Hinsberg, O., Valenzzentren. IV. **99**, 232.

Italiener, Frl. Dr., s. E. H. Riesenfeld.

Jannasch, P., u. F. Noll, Über die quantitative Bestimmung der Borsäure **99**, 1.

Kovacs, E., s. A. Lipp.

Lipp, A., u. E. Casimir, Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses **99**, 256.
Lipp, A., u. E. Kovacs, Zur Kenntnis des Ghedda- oder ostindischen Wachses **99**, 243.

Mauthner, F., Die Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds **100**, 176. — s. a. J. Pfeifer.
Merkel, Paula, Über die Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf 2-Methyl-4-phenylchinolin **100**, 96. — s. a. O. Fischer. — s. a. R. Müller.
Milbauer, J., u. A. Němec, Über die Einwirkung der Schwefelsäure auf einige organische Verbindungen in homologen und isomeren Reihen **99**, 93.
Milbauer, J., u. J. Šetlík, Über die elektrolytische Trennung des Bleies vom Chrom und über die Analyse von Chromgelb und anderen ähnlichen Mineralfarben **99**, 85.
Mohr, E., Die Ableitung des Gesetzes der paaren Atomzahlen **99**, 106.
Müller, E., u. Hertha Willenberg, Über Mikroelementaranalyse **99**, 34.
Müller, R., s. O. Fischer.
Müller, R., u. Paula Merkel, Zur Kenntnis des 2,4,6-Trimethylchinolins **100**, 97.

Němec, A., s. J. Milbauer.
Noll, F., s. P. Jannasch.

Pfeifer, J., F. Mauthner u. O. Reitlinger, Über die Chlorierung des Methans **99**, 239.

Reitlinger, O., s. J. Pfeifer.
Riesenfeld, E. H., Die Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure aus Erdalkalisulfaten **100**, 115.
Riesenfeld, E. H., u. A. Faber, Die Reduktion von Kieserit durch Kohle **100**, 116.
Riesenfeld, E. H., u. H. Feld, Die Reduktion von Gips und Anhydrit durch Kohle **100**, 135.
Riesenfeld, E. H., u. Margarete Hesse, Die Reduktion von Gips und Anhydrit durch Gase **100**, 146. — Die Zersetzung von Calciumsulfid durch Wasserdampf und die direkte Umwandlung von Gips und Anhydrit in Oxyd **100**, 154.
Riesenfeld, E. H., Frl. Dr. Italiener u. Frl. Hesse, Das Calciumsulfid-Carbonatgleichgewicht **100**, 142.
Roederer, W., s. W. Steinkopf.

Scheibe, G., 2,4-Dimethylchinolin, 2-Methyl-4-phenylchinolin und 2,6-Dimethyl-4-phenylchinolin **100**, 91. — s. a. O. Fischer.
Schleicher, A., Über Beziehungen zwischen krystallographischen Erscheinungen und Konstitutionsfragen einiger organischer Verbindungen **100**, 49. — Die beschränkte „freie Drehbarkeit" vom symmetrie-theoretischen Standpunkte **100**, 57.
Schwalbe, C. G., u. E. Becker, Die Einwirkung der alkalischen Erden auf Inkrusten von Zellstoffen und auf Hydro- und Oxycellulosen **100**, 19.
Šetlík, J., s. J. Milbauer.
Steinkopf, W., H. Winternitz, W. Roederer u. A. Wolynski, Über die Kontaktzersetzung des Cholesterins. Ein Beitrag zur Theorie der Erdölbildung **100**, 65.
Tausz, J., Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen mit Hilfe von Trioxymethylen-Schwefelsäure **99**, 276.

Volk, H., s. K. Elbs.

Weiss, F., s. O. Fischer.
Willenberg, Hertha, s. E. Müller.
Winternitz, H., s. W. Steinkopf.
Wolynski, A., s. W. Steinkopf.

Zeise, O., Bemerkung zur Personalnotiz in dem Aufsatze „Zur Geschichte des Merkaptans und seines Namens" von Paul Diergart **100**, 48.

Sachregister.

Acetanilid **99**, 271.
Acetyldiphenylamin **99**, 272.
Acetyltetrahydro-2,4,6-trimetylchinolin $C_{14}H_{19}OH$.
Äthenylnaphtylendiamin, Darstellung aus 1-Nitroso-2-monoäthylnaphtylamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 171.
Äthylcarbaminglykolsäure $C_5H_9O_4N$.
Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid $C_5H_7O_3N$.
Äthylthiocarbaminglykolsäure, Oxydation ders. mit Kaliumpermanganat (A. Ahlqvist) **99**, 74.
Äthylthiocarbaminglykolsäureanhydrid, N-Äthyl-α-keto-μ-thioketooxazolidin. Darst. aus Carbothiolondiglykolsäure **99**, 60; Darst. aus Acetamidcarbothiolonglykolsäure (A. Ahlqvist) 62.
Aldehyde, aromatische, Einwirkung auf 2-Methyl-4-phenylchinolin (Paula Merkel) **100**, 96.
Amine, acetylierte **99**, 271.
— aromatische, Jodierung ders. mittels Jod und Persulfat (K. Elbs u. H. Volk) **99**, 267.
Aminophenoläther **99**, 274.
Aminosäuren, aromatische, Einwirkung von Furfurol (O. Fischer, A. Balling u. R. Aldinger) **100**, 105.
Aminosäuren, Verbrennung ders. (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 96.
Aminosulfonsäuren **99**, 274.
Analyse von Chromgelb und anderen ähnlichen Mineralfarben (J. Milbauer u. J. Šetlík) **99**, 85.
Anhydrit, Reduktion durch Gase (E. H. Riesenfeld u. Margarete Hesse) **100**, 146.
— Reduktion durch Kohle (E. H. Riesenfeld u. H. Feld) **100**, 135.
Anhydrit, Umwandlung in Oxyd durch Wasserdampf (E. H. Riesenfeld u. Margarete Hesse) **100**, 154.
Anilin **99**, 269.
Anilinbasen, primäre, Einwirkung von Furfurol darauf (O. Fischer, A. Balling u. R. Aldinger) **100**, 105.
Aniline, halogenisierte **99**, 272.
p-Anisidin **99**, 275.
Anthrachinon (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 100.
Antimonpentachlorid als Chlorüberträger (J. Pfeifer, F. Mauthner u. O. Reitlinger) **99**, 241.
Atomzahlen, Ableitung des Gesetzes der paaren (E. Mohr) **99**, 106.
Axinit **99**, 31.

2-Benzal-2,4-dimethylchinolin $C_{18}H_{15}N$.
Benzalhydrazinophenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2N_2$.
— Spaltung derselben mittels Morphin (A. Darapsky) **99**, 208.
Benzal-2-methyl-4-phenylchinolin $C_{23}H_{17}N$.
Bienenwachsmelissylalkohol $C_{30}H_{61}OH$.
Bildung von Naphtimidazolen aus 1-Nitroso-2-alkylnaphtylaminen (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 167.
Blei, elektrolytische Trennung dess. vom Chrom (J. Milbauer u. J. Šetlík) **99**, 85.
Boracit **99**, 20, 32.
Borsäure, quantitative Bestimmung ders. (P. Jannasch u. F. Noll) **99**, 1.
Brenzkatechin (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 98.
Bromanilin **99**, 272.
n-Butyl-1,2-naphtylendiamin $C_{14}H_{14}N_2$.

Calciumsulfid, Zersetzung durch Wasserdampf (E. H. Riesenfeld u. Margarete Hesse) **100**, 154.
Calciumsulfid-Carbonatgleichgewicht (E. H. Riesenfeld, Frl. Dr. Italiener u. Frl. Hesse) **100**, 142.
Carbaminglykolsäure $C_3H_5O_4N$.
Carbaminglykolsäureanhydrid $C_3H_3O_3N$ (A. Ahlqvist) **99**, 75.
Carnaubawachs **99**, 300, 301.

Carnaubawachsmelissylalkohol **99**, 300.
Cellulosedextrine der ungebleichten Holzzellstoffe, Einwirkung der alkalischen Erden darauf (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 25.
Cerotinsäure **99**, 265.
Chinocyanine, Beitrag zur Kenntnis ders. (O. Fischer u. G. Scheibe) **100**, 86.
Chinone, Verbrennung ders. (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 99.
p-Chloranilin **99**, 272.
Cholesterin, Kontaktzersetzung dess. Ein Beitrag zur Theorie der Erdölbildung (W. Steinkopf, H. Winternitz, W. Roederer u. A. Wolynski) **100**, 65.
Cholesteryläther, Isolierung dess. (W. Steinkopf etc.) **100**, 83.
Cholesterylchlorid, flüssiges Cholesterylen daraus (W. Steinkopf etc.) **100**, 84.
Chrom, elektrolytische Trennung dess. vom Blei (J. Milbauer u. J. Šetlík) **99**, 85.
Chromgelb, Analyse dess. (J. Milbauer u. J. Šetlík) **99**, 85.

Datolith **99**, 32.
Derivate der p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfosäure (A. Bygdén) **100**, 13.
Diäthylcarbaminglykolsäure $C_7H_{13}O_4N$.
Diäthylthiocarbaminglykolsäure (A. Ahlqvist) **99**, 62.
Diäthylthiocarbaminglykolsäure, Oxydation ders. mit Kaliumpermanganat (A. Ahlqvist) **99**, 81.
Dibenzal-2,4-dimethylchinolin $C_{25}H_{19}N$.
Dibenzal-2,4,6-trimethylchinolin $C_{26}H_{21}N$.
Dicarbonsäuren, Verbrennung ders. (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 95.
Dimetho-(2,2)-propylbenzol, p-Sulfosäure dess. (A. Bygdén) **100**, 1.
p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfosäure $C_{11}H_{16}O_3S$.
p-Dimetho-(2,2)-propylphenol $C_{11}H_{16}O$.
m-Dimethoxybenzylalkohol $C_9H_{12}O_3$.
Dimethylanilin **99**, 271.
2,4-Dimethylchinolin (G. Scheibe) **100**, 91.
2,6-Dimethyl-4-phenylchinolin $C_{17}H_{17}ON$.
2,4-Diorthonitrobenzal-2,4-dimethylanilin $C_{25}H_{17}O_4N_3$.
Diphenylamin **99**, 271.
4,4'-Diphenyl-6,6'-dimethylpseudoisocyanin $C_{49}H_{33}O_7N_5$.
Drehbarkeit, beschränkte freie, vom symmetrie-theoretischen Standpunkt (A. Schleicher) **100**, 57.

Eisenchlorid als Chlorüberträger (J. Pfeifer, F. Mauthner u. O. Reitlinger) **99**, 241.
Erdalkalisulfate, Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure daraus (E. H. Riesenfeld) **100**, 115.
Erden, alkalische, Einwirkung auf die sogenannten Cellulosedextrine der ungebleichten Holzzellstoffe (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 25.
— — Einwirkung auf Inkrusten der Zellstoffe und auf Hydro- und Oxycellulosen (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 19.
— — Einwirkung auf Pentosan und Methyl in ungebleichten Holzzellstoffen (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 35.
Erdölbildung, ein Beitrag zur Theorie ders. (W. Steinkopf, H. Winternitz, W. Roederer u. A. Wolynski) **100**, 65.

Fural-p-amidodimethylanilin $C_{13}H_{14}ON_2$.
Furalchloranilin (O. Fischer, A. Balling u. R. Aldinger) **100**, 111.
Fural-p-nitranilin $C_{11}H_8O_3N_2$.
Furalnitrotoluidin $C_{12}H_{10}O_3N_2$.
Furalnitroxylidin $C_{13}H_{12}O_3N_2$.
Furfurol, Einwirkung auf primäre Anilinbasen und aromatische Aminosäuren (O. Fischer, A. Balling u. R. Aldinger) **100**, 105.
Furolgrün (O. Fischer u. L. Grahl) **100**, 159.

Gase, zur Reduktion von Gips und Anhydrit (E. H. Riesenfeld u. Margarete Hesse) **100**, 146.
Geschichte des Zeiseschen Merkaptans von Paul Diergart. Bemerkung dazu (O. Zeise) **100**, 48.

Gesetz der paaren Atomzahlen, Ableitung dess. (E. Mohr) **99**, 106.
Gesteinsanalyse, mikroskopische Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser (G. K. Almström) **99**, 412.
Gewinnung von Schwefel u. Schwefelsäure aus Erdalkalisulfaten (E. H. Riesenfeld) **100**, 115.
Gheddasäure **99**, 265.
Ghedda- oder ostindisches Wachs, zur Kenntnis dess. (A. Lipp u. E. Casimir) **99**, 243, 256.
Gips, Reduktion durch Gase (E. H. Riesenfeld und Margarete Hesse) **100**, 146.
— Reduktion durch Kohle (E. H. Riesenfeld u. H. Feld) **100**, 135.
— Umwandlung in Oxyd durch Wasserdampf (E. H. Riesenfeld u. Margarete Hesse) **100**, 154.

Hexamethylentetramin **99**, 271.
Holzzellstoffe, ungebleichte, Einwirkung der alkalischen Erden auf die sog. Cellulosedextrine darin (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 25.
— — Einwirkung von alkalischen Erden auf Pentosan und Methyl darin (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 35.
Hydrazinhydrat, Einwirkung auf d- bzw. l-Phenylchloressigsäure (A. Darapsky) **99**, 188.
Hydrazinophenylessigsäure $C_8H_{10}O_2N_2$.
— Umwandlungen (A. Darapsky) **99**, 215.
Hydrazinophenylessigsäureäthylesterchlorhydrat (A. Darapsky) **99**, 215.
— Einwirkung von Chlor auf dass. (A. Darapsky) **99**, 228.
Hydrazinosäuren (A. Darapsky) **99**, 179.
Hydrocellulosen, Einwirkung der alkalischen Erden darauf (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 19.
Hydrochinon (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 98.

Jodsulfanilsäure **99**, 274.

Kalk, Einwirkung auf Oxycellulose und gebleichte Zellstoffe (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 40.
Kieserit, Reduktion dess. durch Kohle (E. H. Riesenfeld u. A. Faber) **100**, 116.
Kohle, zur Reduktion von Gips und Anhydrit (E. H. Riesenfeld u. H. Feld) **100**, 135.
— zur Reduktion von Kieserit (E. H. Riesenfeld u. A. Faber) **100**, 116.
Kohlendioxyd, mikroskopische Bestimmung dess. in der Gesteinsanalyse (G. K. Almström) **99**, 312.
Kohlenhydrate, Verbrennung ders. (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 95.
Kohlenwasserstoffe, Verbrennung ders. (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 96.
Kontaktzersetzung des Cholesterins (W. Steinkopf, H. Winternitz, W. Roederer u. A. Wolynski) **100**, 65.

Lanthanchlorid, Ausfällen des Schwefels durch dass. (E. Heinze) **99**, 133.

Margarinsäure **99**, 266.
Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.
— Beiträge zur Kenntnis ders. und des Melissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 293.
— Bleisalz ders. **99**, 311.
— Molekulargewichtsbestimmung ders. durch Titration **99**, 311.
Melissylacetat $C_{32}H_{64}O_2$.
Melissylalkohol $C_{27}H_{56}O$.
— Beiträge zur Kenntnis dess. und der Melissinsäure (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 293.
Melissylbenzoat $C_{37}H_{66}O_2$.
Melissylbromid $C_{30}H_{61}Br$.
Melissylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$.
Melissyljodid $C_{30}H_{61}J$.
Melissylmonochloracetat $C_{32}H_{63}O_2Cl$.
Melissylphenylurethan $C_{37}H_{67}O_2N$.
Melissylphtalat $C_{68}H_{126}O_2$.
Merkaptan, Zeisesches, zur Geschichte dess. (P. Diergart) **99**, 281.
— Bemerkung dazu (O. Zeise) **100**, 48.
Metadimethoxybenzaldehyd $C_9H_{10}O_3$.
— Synthese (F. Mauthner) **100**, 176.

Metadimethoxybenzaldehydparanitrophenylhydrazon $C_{15}H_{15}O_4N_3$.
Metadimethoxybenzaldehydsemicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3$.
Metadimethoxybenzyläthyläther $C_{11}H_{16}O_2$.
Methan, Chlorierung dess. (J. Pfeiffer, F. Mauthner u. O. Reitlinger) **99**, 239.
Methoxybenzalhydrazinophenylessigsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2$.
Methyl und Pentosan in ungebleichten Holzzellstoffen, Einwirkung von alkalischen Erden darauf (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 35.
2-Methyl-4-phenylchinolin (G. Scheibe) **100**, 92.
Mikroelementaranalyse (E. Müller u. H. Willenberg) **99**, 34.
Monobenzal-2,4,6-trimethylchinolin $C_{19}H_{17}N$.

Nachweis von H_2S neben SO_2 (E. Heinze) **99**, 131.
1,2-Naphtimidazol $C_{11}H_8N_2$.
Naphtimidazole, Bildung aus 1-Nitroso-2-alkylnaphtylaminen (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 167.
Naphtochinon (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 100.
Naphtol (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 99.
Nitraniline **99**, 272, 273.
Nitrobenzal-2,4,6-trimethylchinolin $C_{19}H_{16}O_2N_2$.
2-o-Nitrophenyloxybenzil-2,4-dimethylchinolin $C_{18}H_{16}O_3N_2$.
Nitrophenyloxybenzyl-2-methyl-4-phenylchinolin $C_{23}H_{18}O_3N_2$.
Nitrosamin des Tetrahydrotrimethylchinolins $C_{12}H_{16}ON_2$.
1-Nitroso-2-acetyläthylnaphtylamin $C_{14}H_{14}O_2N_2$.
1-Nitroso-2-acetyl-n-butylnaphtylamin $C_{16}H_{18}ON_2$.
1-Nitroso-2-acetylmethylnaphtylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2$.
1-Nitroso-2-alkylnaphtylamine, Bildung von Naphtimidazolen daraus (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 167.
1-Nitroso-2-isoamylnaphtylamin $C_{15}H_{18}ON_2$.
1-Nitroso-2-methylnaphtylamin $C_{11}H_{10}ON_2$.
1-Nitroso-2-methylnaphtylnitrosamin $C_{11}H_9O_2N_3$.
1-Nitroso-norm.-butylnaphtylamin $C_{14}H_{16}ON_2$.
1-Nitroso-2-norm.-propylnaphtylamin $C_{13}H_{14}ON_2$.

Orthonitrophenyloxybenzyl-2,4,6-trimethylchinolin $C_{19}H_{13}ON_2$.
Oxim des Metadimethoxybenzaldehyds $C_9H_{11}O_3N$.
Oxybenzalhydrazinophenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_3N_2$.
Oxycarbonsäuren, Verbrennung ders. (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 95.
Oxycellulose, Einwirkung von Kalk darauf (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 40.
Oxycellulosen, Einwirkung der alkalischen Erden darauf (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 19.
Oxyhydrochinon (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 99.
Oxymargarinsäure **99**, 266. — isomere **99**, 267.

Palmitinsäure **99**, 265.
Pentosan und Methyl in ungebleichten Holzzellstoffen. Einwirkung von alkalischen Erden darauf (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 35.
Phenacetin **99**, 275.
Phenole, Verbrennung ders. (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 97.
Phenylazidoessigsäure $C_8H_7O_2N_3$.
Phenylbromessigsäure, Darst. der Hydrazinophenylessigsäure daraus (A. Darapsky) **99**, 204.
Phenylchloressigsäure $C_8H_7O_2Cl$.
— Darst. der Hydrazinophenylessigsäure daraus (A. Darapsky) **99**, 204.
Phenylchloressigsäureäthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl$.
Phloroglucin (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 99.
Pikrat des 2-Benzal-2,4-dimethylchinolins $C_{24}H_{18}O_7N_4$.
— des Benzal-2,4,6-trimethylchinolins $C_{25}H_{20}O_7N_4$.
— des Dibenzal-2,4,6-trimethylchinolins $C_{33}H_{24}O_7N_4$.
— des 1-Nitroso-2-methylnaphtylamins $C_{17}H_{13}O_8N_5$.

Pikrat des Tetraäthyldiaminofuryldiphenylmethans $C_{37}H_{38}O_{13}N_8$.
— des Tetrahydro-2,4,6-trimethylchinolins $C_{18}H_{20}O_7N_4$.
Pikronolat des Dibenzal-2, 4, 6-trimethylchinolins $C_{36}H_{29}O_5N_5$.
— des Tetraäthyldiaminofuryldiphenylmethans $C_{45}H_{48}O_{11}N_{10}$.
— des Tetrahydro-2, 4, 6-trimethylchinolins $C_{22}H_{25}O_5N_5$.
— des Tetramethyldiaminofuryldiphenylmethans $C_{41}H_{40}O_{11}N_{10}$.
— des Trimethylchinolins $C_{22}H_{21}O_5N_5$.
Polythionsäuren, Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf dies. **99**, 143.
n-Propenyl-1,2-naphtylendiamin $C_{13}H_{12}N_2$.
n-Propenylnaphtylendiamine, Überführung aus 1-Nitroso-2-norm.-propylnaphtylamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 172.
Pyrogallol (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 98.

Reduktion der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung (E. Heinze) **99**, 109.
— von Gips und Anhydrit durch Gase (E. H. Riesenfeld u. Margarete Hesse) **100**, 146.
— von Gips und Anhydrit durch Kohle (E. H. Riesenfeld u. H. Feld) **100**, 135.
— von Kieserit durch Kohle (E. H. Riesenfeld u. A. Faber) **100**, 116.
Resorcin (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 98.

Säure, schweflige, Reduktion ders. durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung (E. Heinze) **99**, 109. — Nachbildung ders. (E. Heinze) 150.
Säuren des Gheddawachses **99**, 262.
— ungesättigte, Verbrennung ders. (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 95.
Salze der p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfosäure (A. Bygdén) **100**, 7.
Schwefel, Abscheidung dess. beim Entfernen der schwefligen Säure (E. Heinze) **99**, 150, 154.
Schwefel, Ausfällen dess. durch Lanthanchlorid (E. Heinze) **99**, 133.
— Gewinnung aus Erdalkalisulfaten (E. H. Riesenfeld) **100**, 115.
— Methode zur Bestimmung dess. (E. Heinze) **99**, 135.
Schwefelsäure, Auftreten ders. (E. Heinze) **99**, 147.
— Einwirkung ders. auf einige organische Verbindungen in homologen und isomeren Reihen (J. Milbauer u. A. Němec) **99**, 93.
— Gewinnung aus Erdalkalisulfaten (E. H. Riesenfeld) **100**, 115.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung auf die Polythionsäuren (E. Heinze) **99**, 143.
— Reduktion der schwefligen Säure durch dens. (E. Heinze) **99**, 109.
Sulfanilsäure **99**, 274.
p-Sulfosäure des Dimethyl-(2,2)-propylbenzols und einiger ihrer Derivate (A. Bygdén) **100**, 1.
Synthese des Metadimethoxybenzaldehyds (F. Mauthner) **100**, 176.

Tetraäthyldiaminofuryldiphenylmethan $C_{25}H_{31}ON_2$.
Tetrahydro-2,4,6-trimethylchinolin $C_{12}H_{17}N$.
Tetramethylbernsteinsäure **100**, 63.
Tetramethylchalkon $C_{19}H_{20}O_5$.
Tetramethyldiaminofuryldiphenylmethan $C_{21}H_{24}ON_2$.
Thiocarbaminglykolsäure, Darst. aus Acetamidcarbothiolonglykolsäure (A. Ahlqvist) **99**, 51. — Darst. aus Carbothiolonglykolsäure (A. Ahlqvist) **99**, 54.
— Oxydation mit Kaliumpermanganat (A. Ahlqvist) **99**, 67.
Thiocarbaminglykolsäureanhydrid, α-Keto-μ-thioketooxazolidin (A. Ahlqvist) **99**, 55.
Thiocarbonylglykolsäuren, Kenntnis ders. (A. Ahlqvist) **99**, 48.
Thioschwefelsäure, Zerfall ders. (E. Heinze) **99**, 157.
p-Toluidin **99**, 270.
Tribenzylamin **99**, 271.
2,4,6-Trimethylchinolinbromäthylat $C_{14}H_{18}NBr$.
2,4,6-Trimethylchinolin (O. Fischer, G. Scheibe, P. Merkel u. R. Müller) **100**, 91.
— (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 97.

2,4,6-Trimethylchinolinchloräthylat $C_{14}H_{18}NCl$.
Trioxymethylen-Schwefelsäure, Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Mineralölen mit ders. (J. Tausz) **99**, 276.
Turmalin **99**, 29.

Valenzzentren. IV (O. Hinsberg) **99**, 232.
Verbindungen, organische. Beziehungen zwischen krystallographischen Erscheinungen und Konstitutionsfragen (A. Schleicher) **100**, 49.
Vesuvian **99**, 32.

Wachs, ostindisches, zur Kenntnis dess. (A. Lipp u. E. Kovacs) **99**, 243. — (A. Lipp u. E. Casimir) **99**, 256.
Wasser, mikroskopische Bestimmung dess. in der Gesteinsanalyse (G. K. Almström) **99**, 412.
Wasserdampf zur Zersetzung von Calciumsulfid und Umwandlung von Gips und Anhydrit in Oxyd (E. H. Riesenfeld u. Margarete Hesse) **100**, 154.
Wiluit **99**, 32.

m-Xylidin **99**, 270.

Zeisesches Merkaptan, zur Geschichte dess. (P. Diergart) **99**, 281.
Zellstoffe, gebleichte, Einwirkung von Kalk darauf (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 40.
— Reinigung ders. (C. G. Schwalbe u. E. Becker) **100**, 19.
Zersetzung von Calciumsulfid durch Wasserdampf und die direkte Umwandlung von Gips und Anhydrit in Oxyd (E. H. Riesenfeld u. Margarete Hesse) **100**, 154.

Formelregister.

C_3-Gruppe.

$C_3H_3O_3N$ Carbaminglykolsäureanhydrid, α,μ-Diketooxazolidin (A. Ahlqvist) **99**, 71.
$C_3H_5O_4N$ Carbaminglykolsäure, Darst. durch Bromoxydation (A. Ahlqvist) **99**, 64.

C_5-Gruppe.

$C_5H_7O_3N$ Äthylcarbaminglykolsäureanhydrid, N-Äthyl-α,μ-diketooxazolidin (A. Ahlqvist) **99**, 77.
$C_5H_9O_4N$ Äthylcarbaminglykolsäure, Darst. durch Bromoxydation (A. Ahlqvist) **99**, 72.

C_7-Gruppe.

$C_4H_{13}O_4N$ Diäthylcarbaminglykolsäure, Darst. durch Bromoxydation (A. Ahlqvist) **99**, 80.

C_8-Gruppe.

$C_8H_7O_2Cl$ Phenylchloressigsäure, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf dies. (A. Darapsky) **99**, 188.
$C_8H_7O_3N_3$ Phenylazidoessigsäure (A. Darapsky) **99**, 221.
$C_8H_{10}O_2N_2$ Hydrazinophenylessigsäure (A. Darapsky) **99**, 180, 200.

C_9-Gruppe.

$C_9H_{10}O_3$ Metadimethoxybenzaldehyd (F. Mauthner) **100**, 179.
$C_9H_{12}O_3$ m-Dimethoxybenzylalkohol (F. Mauthner) **100**, 177.

— 9 III —

$C_9H_{11}O_3N$ Oxim des Metadimethoxybenzaldehyds (F. Mauthher) **100**, 181.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{11}O_2Cl$ Phenylchloressigsäureäthylester (A. Darapsky) **99**, 230.
$C_{10}H_{13}O_3N_3$ Metadimethoxybenzaldehydsemicarbazon (F. Mauthner) **100**, 181.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8N_2$ 1,2-Naphtimidazol, Überführung von 1-Nitroso-2-methylnaphtylamin in 1,2-Naphtimidazol (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 171.
$C_{11}H_{16}O$ p-Dimetho-(2,2)-propylphenol (A. Bygdén) **100**, 17.
$C_{11}H_{16}O_3$ Metadimethoxybenzyläthyläther (F. Mauthner) **100**, 178.

— 11 III —

$C_{11}H_9O_3N_3$ Fural-p-nitranilin (O. Fischer, A. Balling u. R. Aldinger) **100**, 109.
$C_{11}H_9O_3N_3$ 1-Nitroso-2-methylnaphtylnitrosamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 169.
$C_{11}H_{10}ON_2$ 1-Nitroso-2-methylnaphtylamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 168.
$C_{11}H_{16}O_3S$ p-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfosäure (A. Bygdén) **100**, 3.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{17}N$ Tetrahydro-2, 4, 6-trimethylchinolin (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 103.

— 12 III —

$C_{12}H_{10}O_3N_2$ Furalnitrotoluidin (O. Fischer, A. Balling u. R. Aldinger) **100**, 110.
$C_{12}H_{14}NBr$ Trimethylchinolin, bromwasserstoffsaures (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 98.
$C_{12}H_{16}ON_2$ Nitrosamin des Tetrahydrotrimethylchinolins (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 104.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}N_2$ n-Propyl-1,2-naphtylendiamin (μ-Äthylnaphtimidazol) (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 173.

— 13 III —

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ 1-Nitroso-2-acetylmethylnaphtylamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 170.
$C_{13}H_{13}O_3N_2$ Furalnitroxylidin (O. Fischer, A. Balling u. R. Aldinger) **100**, 111.
$C_{13}H_{14}ON_2$ Fural-p-amidodimethylanilin (O. Fischer, A. Balling u. R. Aldinger) **100**, 111.
1-Nitroso-2-norm.-propylnaphtylamin, Überführung in n-Propenylnaphtylendiamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 172.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{14}N_2$ Norm.-Butyl-1,2-naphtylendiamin (μ-Propyl-1,2-naphtylimidazol) (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 175.

— 14 III —

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ 1-Nitroso-2-acetyläthylnaphtylamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 172.

$C_{14}H_{16}ON_2$ 1-Nitroso-norm.-butylnaphtylamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 174.

$C_{14}H_{18}ON$ Acetyltetrahydro-2, 4, 6-trimethylchinolin (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 104.

$C_{14}H_{18}NBr$ 2, 4, 6-Trimethylchinolinbromäthylat (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 99.

$C_{14}H_{18}NCl$ 2,4,6-Trimethylchinolinchloräthylat (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 99.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{14}O_2N_2$ Benzalhydrazinophenylessigsäure (A. Darapsky) **99**, 183, 203, 205.

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ Oxybenzalhydrazinophenylessigsäure (A. Darapsky) **99**, 207.

$C_{15}H_{15}O_4N_3$ Metadimethoxybenzaldehydparanitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **100**, 180.

$C_{15}H_{18}ON_2$ 1-Nitroso-2-isoamylnaphtylamin (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 175.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ Methoxybenzalhydrazinophenylessigsäure (A. Darapsky) **99**. 207.

$C_{16}H_{18}ON_2$ 1-Nitroso-2-acetyl-n-butylnaphtylamin (O. Fischer, C. C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 174.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{13}O_8N_5$ Pikrat des 1-Nitroso-2-methylnaphtylamins (O. Fischer, C. Dietrich u. F. Weiss) **100**, 169.

$C_{17}H_{17}ON$ 2,6-Dimethyl-4-phenylchinolin (G. Scheibe) **100**, 93.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{15}N$ 2-Benzal-2,4-dimethylchinolin (G. Scheibe) **100**, 93.

— 18 III —

$C_{18}H_{16}O_3N_2$ 2-o-Nitrophenyloxybenzyl-2,4-dimethylchinolin (G. Scheibe) **100**, 95.

$C_{18}H_{20}O_7N_4$ Pikrat des Tetrahydro-2,4,6-trimethylchinolins (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 104.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{17}N$ Monobenzal-2,4,6-trimethylchinolin (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 99.

$C_{19}H_{20}O_5$ Tetramethylchalkon (F. Mauthner) **100**, 182.

— 19 III —

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ Nitrobenzal-2,4,6-trimethylchinolin (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 102.

$C_{19}H_{18}ON_2$ Orthonitrophenyloxybenzyl-2,4,6-trimethylchinolin (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 102.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{24}ON_2$ Tetramethyldiaminofuryldiphenylmethan (O. Fischer u. L. Grahl) **100**, 159.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{21}O_5N_5$ Pikronolat des Trimethylchinolins (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 98.

$C_{22}H_{25}O_5N_5$ Pikronolat des Tetrahydro-2,4,6-trimethylchinolins (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 104.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{17}N$ Benzal-2-methyl-4-phenylchinolin (Paula Merkel) **100**, 96.

— 23 III —

$C_{23}H_{18}O_3N_2$ Nitrophenyloxybenzyl-2-methyl-4-phenylchinolin (Paula Merkel) **100**, 97.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}O_7N_4$ Pikrat des 2-Benzal-2,4-dimethylchinolins (G. Scheibe) **100**, 94.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{19}N$ Dibenzal-2,4-dimethylchinolin (G. Scheibe) **100**, 94.

— 25 III —

$C_{25}H_{17}O_4N_3$ 2,4-Diorthonitrobenzal-2,4-dimethylanilin (G. Scheibe) **100**, 95.

$C_{25}H_{20}O_7N_4$ Pikrat des Benzal-2,4,6-trimethylchinolins (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 100.

$C_{25}H_{32}ON_2$ Tetraäthyldiaminofuryldiphenylmethan (O. Fischer u. L. Grahl) **100**, 164.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{21}N$ Dibenzal-2,4,6-trimethylchinolin (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 100.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{56}O$ Melissylalkohol, Darstellung aus Carnaubawachs (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 301.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{60}O_2$ Melissinsäure, entstanden durch Oxydation des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99** 306. — entstanden durch Oxydation des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 310.

$C_{30}H_{61}Br$ Melissylbromid, Derivat des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 305. — Derivat des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 310.

$C_{30}H_{61}Cl$ Melissylchlorid, Derivat des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 304. — Derivat des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 310.

$C_{30}H_{61}J$ Melissyljodid, Derivat des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 305. — Derivat des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 310.

— 30 III —

$C_{30}H_{61}OH$ Bienenwachsmelissylalkohol (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 308. — Derivate dess. (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 309.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{64}O_2$ Melissylacetat, Derivat des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 302. — Derivat des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 309.

— 32 III —

$C_{32}H_{24}O_7N_4$ Pikrat des Dibenzal-2,4,6-trimethylchinolins (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 101.

$C_{32}H_{63}O_2Cl$ Melissylmonochloracetat, Derivat des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 304. — Derivat des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 310.

C_{36}-Gruppe.

$C_{36}H_{29}O_5N_5$ Pikronolat des Dibenzal-2,4,6-trimethylchinolins (R. Müller u. Paula Merkel) **100**, 101.

C_{37}-Gruppe.

$C_{37}H_{66}O_2$ Melissylbenzoat, Derivat des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 303. — Derivat des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 309.

— 37 III —

$C_{37}H_{68}O_{13}N_8$ Pikrat des Tetraäthyldiaminofuryldiphenylmethans (O. Fischer u. L. Grahl) **100**, 165.

$C_{37}H_{67}O_2N$ Melissylphenylurethan, Derivat des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 304. — Derivat des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 310.

C_{41}-Gruppe.

$C_{41}H_{40}O_{11}N_{10}$ Pikronolat des Tetramethyldiaminofuryldiphenylmethans (O. Fischer u. L. Grahl) **100**, 161.

C_{42}-Gruppe.

$C_{42}H_{33}O_7N_5$ 4,4′-Diphenyl-6,6′-dimethylpseudoisocyanin (O. Fischer u. G. Scheibe) **100**, 88.

C_{45}-Gruppe.

$C_{45}H_{48}O_{11}N_{10}$ Pikronolat des Tetraäthyldiaminofuryldiphenylmethans (O. Fischer u. L. Grahl) **100**, 165.

C_{68}-Gruppe.

$C_{68}H_{136}O_2$ Melissylphtalat, Derivat des Carnaubawachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 303. — Derivat des Bienenwachsmelissylalkohols (A. Heiduschka u. M. Gareis) **99**, 309.

Garantiert reine Reagenzien.

Spezielle Reagenzlösungen, Indikatoren, Farbstoffe usw., für analytische und mikroskopische Zwecke,

Reagenz-Papiere
Flüssigkeiten von bestimmten Brechungsexponenten,

überhaupt

alle Chemikalien für Analyse und Technik

liefert

E. de Haën Chemische Fabrik „List" G. m. b. H.
in Seelze bei Hannover.

Gesucht gegen Kasse
sämtliche Jahrgänge dieses Blattes

Zuschriften unter Chiffre O. S. 22 an die Geschäftstelle dieses Blattes

---

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Wichtige neue Zeitschrift

Zeitschrift für technische Physik

Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für technische Physik unter Mitwirkung von Dr. Georg Gehlhoff und Dr. Hans Rukop
Schriftleitung: Dr. Wilhelm Hort

jährlich 12 Hefte M. 40.—. Heft 7 ist soeben erschienen

Georg Westphal
Celle (Hannover)
Mechanisches Institut
(gegründet 1860)

Wagen und Gewichte
für
wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke
in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen